

SÉRIE E

N° d'ordre : 105

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HARUMI ISAKA

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Détermination théorique et vérification expérimentale
des conditions de formation de la glace dans l'atmosphère

Soutenue le Juin 1969 devant la commission d'examens

MM. BRICARD..... Président d'honneur

SAUREL..... Président

KAHANE..... }
SOULAGE..... } Examineurs

SÉRIE E

N° d'ordre : 105

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

HARUMI ISAKA

ATTACHÉ DE RECHERCHES AU C. N. R. S.

Détermination théorique et vérification expérimentale
des conditions de formation de la glace dans l'atmosphère

Soutenue le Juin 1969 devant la commission d'examens

MM. BRICARD..... Président d'honneur

SAUREL..... Président

KAHANE..... }
SOULAGE..... } Examineurs

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

YASUKI ISAKA

ÉTUDIANT DE RECHERCHE AU C.N.R.S.

Détermination théorique et vérification expérimentale
des conditions de formation de la glace dans l'atmosphère



Directeur de thèse : M. J. VAN DER WOUDE

Président du jury

M. BRICARD

Président

M. SAUREL

Examinateurs

M. KAHANE

M. SOUKAGE

PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1968-1969

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mathématiques Pures	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	T.P.
M. AVAN Jean-Louis	Physique Expérimentale	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques Pures	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	T.P.
M. LOISEAU Jean	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	T.P.
M. DE PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	T.P.
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique	T.P.
M. DELOST Paul	Physiologie Animale	T.P.
M. SAUREL Jean	Physique	T.P.
M. VIALARD André	Chimie	T.P.
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique	T
M. HENNEQUIN Paul	Mathématiques Appliquées	T
M. L'HERITIER Philippe	Génétique	T
M. VESSIERE Roger	Chimie Organique	T

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROCOS Pantelis Mathématiques



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548607_0015

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. BATHIER Marcel	Physique
Mle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques Pures
M. ROCHE Jean	Physique (I.U.T.)
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques Pures
M. THOMAS Jean	Physique
M. BERNARD Maurice	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFURE Jean-Pierre	Zoologie
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques Appliquées
M. COURDUROUX Jean-Claude	Botanique
M. ARIBAUD François	Mathématiques Pures
M. GRAIN Jean	Zoologie
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques Pures
M. JEAN Claude	Physiologie Animale
M. MIGNOT Jean-Pierre	Zoologie
M. VELLE G.	Psycho-physiologie
M. COUSSEINS Jean-Claude	Chimie
M. LEMAIRE Jacques	Chimie
M. LEVY	Génie Electrique (I.U.T.)
M. PRORIOL	Génie Electrique (I.U.T.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHAREYRAS Marcel	Mathématiques Pures
M. BOILLAT Guy	Mathématiques Pures
M. LE THANH PHONG	Mathématiques Pures
M. ROCHE Guy	Génie Electrique (I.U.T.)
M. SCHMETTERER Léopold	Mathématiques Appliquées

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

I N T R O D U C T I O N

-:-:-:-:-:-:-

HISTORIQUE DES ÉTUDES DES NOYAUX GLAÇOGÈNES

- I - NOYAUX GLAÇOGÈNES

L'étude de l'apparition de cristaux de glace dans les nuages surfondus n'a cessé de se développer depuis les travaux de Bergeron (1935) et Findeisen (1938) qui attribuaient à ce phénomène un rôle essentiel dans la formation des précipitations solides ou liquides [§].

Tant que la température de l'atmosphère ne s'abaisse pas au-dessous de -15°C , on observe fréquemment des nuages composés uniquement de gouttes d'eau surfondue (nuages surfondus). Parfois même, des nuages demeurent entièrement surfondus jusqu'à -30° [à ce sujet, voir dans Mason (1955), l'analyse des observations de Peppler].

§ Bergeron et Findeisen ont attiré l'attention des météorologistes sur le fait qu'un faible nombre de cristaux de glace apparus dans un nuage surfondu, grossissent très rapidement aux dépens des gouttes d'eau surfondue ; en effet, la tension de vapeur d'eau saturante par rapport à la glace est inférieure à la tension de vapeur d'eau saturante par rapport à l'eau, d'où évaporation des gouttes et croissance rapide des cristaux.

Une autre théorie, plus récente, a été proposée par Langmuir (1948) ; dans cette théorie le processus générateur des précipitations liquides ne fait plus intervenir l'eau en phase solide. Néanmoins, il semble bien qu'aux latitudes moyennes, le processus invoqué par Bergeron et Findeisen soit à l'origine de la plupart des précipitations liquides (Alpert, 1955, Ohtake, 1963). En effet l'observation de ces précipitations par un radar, utilisé en RHL, permet de les caractériser par la présence de bandes brillantes (bright band) dues à la fusion des cristaux de glace (Battan, 1959).

Il ressort des considérations précédentes que par suite de la surfusion de l'eau, l'apparition de cristaux de glace dans les nuages ne se produit que très en dessous de 0°C .

Les expériences effectuées en laboratoire ne font que confirmer ces deux faits :

- 1) l'eau pure, réduite en fines gouttes, peut être maintenue à l'état liquide, à l'état surfondu, jusqu'à une température proche de -40°C . Cette température est la limite inférieure de surfusion de l'eau [Mason (1957), Fletcher (1962-a) , Dufour et Defay (1963), pour la revue critique de tous ces résultats expérimentaux] ;
- 2) la formation directe de cristaux de glace à partir de la vapeur d'eau sursaturante ne se produit qu'à -60°C , pour une sursaturation par rapport à la glace supérieure à 700 % [Sander et Damkoehler (1943), Madonna, Canjar et Sciulli (1961), Davis et Blair (1968)]. Ces conditions ne sont absolument pas remplies dans la partie de l'atmosphère intéressée par les phénomènes nuageux ordinaires.

Dans l'atmosphère, les cristaux de glace apparaissent avec le concours de minuscules particules solides en suspension, celles-ci jouant un rôle similaire à celui des noyaux de condensation dans la condensation de l'eau à partir de la vapeur d'eau. Ce sont les noyaux glaçogènes : ils ne sont actifs que dans certaines conditions de température et d'humidité.

La présence de noyaux glaçogènes naturels dans l'atmosphère est devenue une quasi-certitude par suite de l'expérience bien connue de Findeisen et Schulz (1944). Ces auteurs ont observé dans l'air soumis à une détente lente, l'apparition de cristaux de glace dans les conditions de température et d'humidité pour lesquelles la formation homogène de cristaux ne peut se

produire. La mise en évidence de noyaux glaçogènes naturels a été faite par Soulage (1957), par l'observation microscopique de l'action de certains noyaux atmosphériques. Au cours de ces décennies, de nombreux travaux ont porté sur l'origine, la nature et la variation saisonnière des noyaux glaçogènes naturels, et également sur leur rôle véritable dans la formation des précipitations tant solides que liquides etc... Soulage (1961) et Mossop (1963) ont récapitulé ces divers travaux.

En introduisant de fins cristaux d'iodure d'argent dans un nuage surfondu produit en cuve froide, Vonnegut (1947) obtenait un nuage constitué uniquement de cristaux de glace. Cette transformation ne pouvait être obtenue que si la température initiale du nuage surfondu demeurait inférieure à -4°C . Au-dessus de -4°C , aucun cristal de glace n'apparaissait dans la cuve froide.

De cette observation, Vonnegut a conclu que les cristaux d'iodure d'argent ont une action glaçogène pour une température inférieure à la température limite, -4°C . Cette température limite est appelée température de seuil de l'action glaçogène de l'iodure d'argent.

On pensa longtemps que seule la température de seuil caractérise les substances quant à leur action glaçogène. Ainsi ont été déterminées les températures de seuil de particules argileuses et de divers corps minéraux[¶]. Depuis quelques années seulement, des corps organiques commencent à être étudiés en tant qu'agents glaçogènes [Fukuta (1963), Head (1961-a), (1962); Garten et Head (1965), Fukuta et Mason (1968), Parungo et Lodge (1965), Maybank et Barthakur (1966) etc...]

¶ Les articles consacrés à ces déterminations sont trop nombreux pour être tous cités ici. Néanmoins, citons les travaux de Pruppacher et Sängner (1955-a, 1955-b) et de Fukuta (1958) pour l'importance du nombre de substances examinées.

- II - NOYAUX DE SUBLIMATION ET NOYAUX DE CONGÉLATION

Wegener (1911) semble avoir été le premier à soupçonner l'existence de noyaux glaçogènes naturels dans l'atmosphère. Il supposait que, par analogie avec les noyaux de condensation, ces noyaux glaçogènes produisent des cristaux de glace en fixant les molécules d'eau arrivant sur la surface des noyaux et en les ordonnant directement selon la structure de la glace : les cristaux de glace embryonnaires du début croissent ainsi par additions successives de molécules d'eau. De tels noyaux glaçogènes sont appelés généralement noyaux de sublimation^{*}.

La formation des cristaux de glace peut être également provoquée par congélation d'eau surfondue s'étant condensée au préalable sur les noyaux glaçogènes, ceux-ci ayant agi initialement en tant que noyaux de condensation. Dans ce cas, les noyaux glaçogènes sont appelés noyaux de congélation. Pour qu'il en soit ainsi, il ne semble pas que la formation de gouttes d'eau microscopiques sur les noyaux de congélation soit indispensable, la formation d'une pellicule d'eau étant suffisante [Mason et Van den Heuvel (1959), Kobayashi (1965)].

En réalité, cette distinction entre noyaux de sublimation et noyaux de congélation pose de sérieux problèmes ; en effet, il n'est pas possible, à l'heure actuelle, de déterminer expérimentalement si un noyau glaçogène quelconque agit comme noyau de sublimation ou non : la seule indication utile dont nous disposons est

* le terme "sublimation" désigne généralement la transformation directe d'un solide en vapeur, sans passage intermédiaire par la phase liquide. Mais les physiciens de l'atmosphère utilisent le terme "sublimation" lorsque les cristaux de glace se forment d'après le mode décrit ci-dessus.

l'humidité de l'air à laquelle les cristaux de glace apparaissent. C'est la raison pour laquelle certains auteurs proposent d'utiliser le terme "noyaux de sublimation" (Bryant, Halett et Mason, 1959) ou encore, le terme "noyaux agissant par sorption" (sorption nucleation nuclei) [Koenig (1962), Evans et Edwards (1968)], pour désigner les noyaux glaçogènes agissant principalement soit à la sous-saturation par rapport à l'eau, soit sans qu'il y ait formation visible de gouttes d'eau. Ainsi, avec cette dénomination, l'indication du mode d'action sera partiellement perdue.

D'autres auteurs, notamment Fletcher (1962-b) et Sutherland (1962), pensent que la présence d'un film mobile et assimilable à l'eau sur la surface de la glace [Nakaya et Matsumoto (1953), Jellinek (1967)], ou bien encore l'adsorption multimoléculaire de la vapeur d'eau en état de saturation par rapport à l'eau, ôtent toute signification physique à la distinction établie ci-dessus, laquelle deviendrait ainsi quelque peu académique.

Dans notre mémoire, nous montrerons qu'au moins en ce qui concerne la théorie cinétique de la nucléation, la distinction entre sublimation d'une part et congélation d'autre part en tant que modes de formation des cristaux de glace n'a pas perdu toute sa signification physique.

- III - CONDITIONS DE TEMPÉRATURE ET D'HUMIDITÉ REQUISES POUR L'ACTION DES NOYAUX GLAÇOGENES

De nombreuses études expérimentales et théoriques ont été entreprises pour déterminer la température et l'humidité nécessaires à l'action des noyaux glaçogènes : l'intérêt tout particulier qu'on portait à la détermination de l'humidité minimale nécessaire à leur action provient du fait déjà signalé plus haut à propos de leurs modes de nucléation.

Un des problèmes essentiels qui se posent est de savoir si c'est la sursaturation par rapport à la glace qui conditionne

la formation des cristaux de glace à partir des noyaux glaçogènes en atmosphère humide, ou bien si cette formation est liée à la saturation (éventuellement la sursaturation) par rapport à l'eau. Le premier cas suggérerait la formation des cristaux par sublimation ; dans le second cas la congélation serait plus probable.

Examinons d'abord les résultats théoriques.

Krastanow (1940, 1941) a étudié la formation des cristaux de glace par des noyaux glaçogènes, en appliquant la théorie cinétique de la nucléation de Volmer (1939). Il supposait que les noyaux ont une structure isomorphe de celle de la glace ; par suite ils peuvent être considérés eux-mêmes comme de petits cristaux de glace. Ce faisant, il ne pouvait plus expliquer les différentes valeurs de la température de seuil pour les différentes substances glaçogènes.

Toutefois, la simplification introduite ci-dessus permettait de montrer que, pour la formation des cristaux de glace, la condensation de l'eau, suivie de sa congélation ultérieure, est énergétiquement plus probable que le mode de nucléation par sublimation directe. Par conséquent, si les noyaux glaçogènes ne sont pas trop poreux, l'humidité minimale requise pour qu'ils agissent serait atteinte à la saturation par rapport à l'eau.

Turnbull et Vonnegut (1951), Fletcher (1958, 1959-a, 1959-b, 1960-a, 1962-a, 1963), poursuivant les études théoriques sur la formation hétérogène de la glace, ont essayé d'apprécier l'effet de divers facteurs physico-chimiques sur l'action glaçogène, notamment, les tensions interfaciales aux interfaces germes-substrats, le désaccord entre les réseaux réticulaires, la taille et la forme des noyaux, la diminution du nombre de configurations possibles de la glace par suite de la structure superficielle des substrats (effet entropique), etc...

Fletcher (1959-a) est favorable à l'idée de la formation des cristaux de glace par sublimation. Pour justifier cette hypothèse, il s'appuie sur la similitude constatée entre les courbes expérimentales et les courbes théoriques obtenues pour la relation entre la température de seuil et la taille des noyaux glaçogènes [Sano, Fujitani et Maena (1956), Maruyama (1956), Pena (1964)].

Mais d'après Katz (1962), la théorie de Fletcher ne peut expliquer ses observations relatives à l'activité glaçogène de particules d'iodure d'argent.

D'ailleurs, l'étude théorique portant sur les conditions de nucléation évoquées par Fletcher présente une lacune importante, en ce sens qu'il n'a pas traité le phénomène de sublimation en air sous-saturé par rapport à l'eau : il a toujours admis l'état de saturation par rapport à l'eau comme étant l'unique condition que doit réaliser l'humidité. Un autre problème plus essentiel encore que le précédent, est qu'une grandeur physique déterminante dans la théorie, celle relative aux tensions interfaciales, n'est pas connue ce qui enlève beaucoup de valeur à l'interprétation des résultats.

Examinons maintenant les résultats expérimentaux. Ceux que nous possédons actuellement sont totalement contradictoires.

Weickmann (1942), étudiant la formation des cristaux de glace sur une plaque métallique déposée dans une petite cuve froide, a constaté qu'il suffisait d'une légère sursaturation par rapport à l'eau pour qu'apparaissent des cristaux de glace[✕]. Il a observé que sur le nombre total de cristaux obtenus en fin d'expérience, une proportion de quelques millièmes d'entre eux avait germé pour un taux de saturation par rapport à l'eau proche de 85 %.

✕ D'après Weickmann (1951), Aufm Kampe (1942) et Wall (1942) pensaient que l'apparition de cristaux de glace nécessitait la saturation par rapport à l'eau. Leur hypothèse était fondée sur deux phénomènes : d'une part, les nuages de traînée provoqués par les avions et d'autre part, l'apparition de cristaux dans les brouillards formés par suite de refroidissement dû au rayonnement.

Les expériences ont été effectuées pour des températures variant entre -30°C et -40°C .

Fournier d'Albe (1949), Mossop (1955), Edwards et Evans (1960) ont déterminé la température et l'humidité à partir desquelles certains noyaux glaçogènes, tels que de fins cristaux de substances minérales comme l'iodure d'argent, provoquent la formation de cristaux de glace. Ils utilisent tous des chambres à détente rapide pour le contrôle de la température et de l'humidité. Des cristaux de glace produits après détente par des noyaux glaçogènes ont pu être notés, soit par observation microscopique d'un petit volume d'air (pour les deux premiers auteurs cités), soit par le biais de solutions de sucre (méthode développée par Bigg, 1956).

Selon ces auteurs, les cristaux de glace apparaissent seulement lorsque l'air est saturé (Fournier d'Albe et Mossop) ou modérément sursaturé (Edwards et Evans) par rapport à l'eau.

D'après Fournier d'Albe, "the most striking characteristic of the formation of the ice crystals is the fact that they do not appear until the air is cooled to well below the frost point to a point very close to, if not actually below, the dew point".

Bien que l'étonnement de Fournier d'Albe devant ses propres résultats soit grand, nous pouvons remarquer ici qu'ils étaient parfaitement en accord avec la règle d'Ostwald (cf. Prigogine et Defay, 1951) qui est une règle empirique concernant les transformations entre phases.

Plus récemment, Layton et Harris (1963) pour le mica, Maybank et Barthakur (1966) pour des corps organiques, ont obtenu des résultats similaires qui confirment la nécessité de l'état de saturation ou de sursaturation par rapport à l'eau pour la formation hétérogène des cristaux de glace.

Par conséquent, les résultats expérimentaux ci-dessus étaient en faveur de l'hypothèse de la congélation en tant que processus responsable de la formation des cristaux de glace.

Hallett et Mason (1957) ont observé les premiers que de fins cristaux d'iode peuvent produire des cristaux de glace dans un air sous-saturé par rapport à l'eau et sursaturé par rapport à la glace, lorsque la température de l'air est inférieure à -15°C .

Par la suite, Mason et Van den Heuvel (1959) ont noté que de fins cristaux d'iodure d'argent créent des cristaux de glace pour une valeur constante (112 %) de l'humidité par rapport à la glace, lorsque la température est comprise entre -12°C et -25°C , et que les cristaux de glace exigeaient la saturation par rapport à l'eau pour se former aux températures comprises entre -5°C et -12°C . Au-dessus de -5°C , ils ont observé la formation de gouttes d'eau.

Selon ces mêmes auteurs, "at temperatures below -12°C , silver iodide can initiate ice-crystal formation in an atmosphere subsaturated relative to liquid water provided that the supersaturation with respect to ice exceeds a critical value of 12 %. At temperature between -5°C and -12°C , however, the air has to become water saturated before ice crystals appear ; this may be a consequence of the fact that, at temperatures above -12°C , the critical supersaturation of 12 % cannot be reached without passing water saturation... Thus, at temperatures below the critical (temperature), the particles just mentioned may be said to act as sublimation nuclei while, at higher temperatures, they apparently first become centers of condensation and act by initiating the freezing of the supercooled water".

Bryant, Hallett et Mason (1959) ont étudié des substances glaçogènes autres que l'iodure d'argent et retrouvé des phénomènes similaires pour tous ces corps : les deux températures caractéristiques données ci-dessus pour l'iodure d'argent sont respectivement de -5°C et -13°C pour la covellite, -6°C et -15°C pour l'iodure de plomb, -10°C et -12°C pour l'iode, -12°C et -22°C pour l'iodure de cadmium.

Depuis lors, le phénomène a été confirmé par Harris, Layton et Spark (1963) pour l'iodure de plomb, par Isono, Tanaka et

Iwai (1966), Isaka et Soulage (1966), Isono et Ishizaka (1967), Layton (1968) et Gohkale et Goold (1968) pour l'iodure d'argent, et par Roberts et Hallett (1968) et par Gohkale et Goold (1968) pour des particules argileuses diverses ou pour des particules météoriques.

D'après Katz (1961), Edwards et Evans (1968), les particules d'iodure d'argent sont actives pour la sursaturation par rapport à la glace : il n'y aurait pas de sursaturation critique minimale pour déclencher leur action. Toutefois, les particules d'iodure d'argent, le taux de nucléation par congélation est nettement supérieur au taux de nucléation par sublimation, lorsque l'air est saturé par rapport à l'eau.

Certains auteurs, tels que Mason et Van den Heuvel, attribuent la divergence constatée entre les résultats expérimentaux aux méthodes différentes employées pour contrôler l'humidité. Il est bien connu que la durée pendant laquelle l'humidité reste constante est extrêmement courte, dans le cas où l'humidité et la température sont réglées par une détente rapide. Dans ces conditions, les noyaux glaciogènes n'ont pas suffisamment de temps pour pouvoir agir. Par contre, ils sont actifs dans une cuve à diffusion ou dans une cuve dont une petite partie est refroidie localement à une température plus basse : ces deux dispositifs permettent, en effet, d'obtenir l'humidité voulue.

Nous pouvons objecter à l'explication de Mason et de Van den Heuvel que lorsque Layton et Harris observaient la formation de cristaux de glace sur le mica pour l'état de saturation par rapport à l'eau et qu'en collaboration avec Spark, ils observaient la formation de glace sur l'iodure de plomb pour l'état de sous-saturation par rapport à l'eau et de sursaturation par rapport à la glace, au-dessous de -15°C , leurs méthodes de contrôle de l'humidité étaient parfaitement identiques.

Malgré toute cette confusion régnant dans les résultats expérimentaux, il nous apparaît que la température limite de sublimation varie avec les substances utilisées et qu'elle n'est pas une fonction simple de la température normale de seuil.

- IV - PROCESSUS GLACOGÈNES

Deux hypothèses principales sont proposées pour expliquer l'action des noyaux glaçogènes.

Selon la première hypothèse, l'action des noyaux glaçogènes dépend de la ressemblance entre les deux réseaux réticulaires, celui de la glace et celui des noyaux glaçogènes.

Dans la seconde hypothèse, on considère que l'action glaçogène est fonction de la polarisabilité des atomes constituant les noyaux glaçogènes.

Vonnegut (1947), trouvant que l'iodure d'argent possède une bonne activité glaçogène (c'est-à-dire une haute température de seuil), avait été amené à expliquer cette propriété par la grande analogie existant entre la structure cristalline de l'iodure d'argent et celle de la glace.

Weickmann (1951) a essayé d'expliquer l'action des divers noyaux glaçogènes par la formation épitaxique des cristaux de glace sur les noyaux : il a conclu que plus le désaccord est petit entre deux réseaux réticulaires, plus est élevée la température de seuil des noyaux. Cette explication lui a été suggérée par certains résultats de Royer (1928) : l'épitaxie entre cristaux de deux espèces précédentes peut se produire, en général, tant que leur désaccord structural ne dépasse pas 12 %. A notre avis, l'emploi qu'a fait Weickmann des résultats de Royer est discutable (cf. Chap. 5).

Mossop (1955), Montmory (1958), Bryant, Hallett et Mason (1959) sont d'accord pour admettre que la température de seuil d'un

corps dépend essentiellement du désaccord réticulaire. Toutefois, cette dépendance ne semble pas facile à formuler.

D'autre part, la formation épitaxique de cristaux de glace sur des monocristaux de substances glaçogènes a été observée par plusieurs auteurs [Montmory (1956, 1958), Kleber et Weiss (1958), Fukuta, Sano et Asaoka (1959), Bryant, Hallett et Mason (1959), Fukuta et Mason (1962), Fukuta (1963), Harris, Sparks et Layton (1963), Kobayashi (1965), Maybank et Barthakur (1966), etc...]. Depuis ces diverses études, le rôle du substrat est apparu évident. Néanmoins, on peut se demander si seul le facteur géométrique qu'est le désaccord cristallin suffit à déterminer, dans sa totalité, l'action des noyaux glaçogènes.

Weyl (1951) a donné une explication, pour la surfusion des gouttes d'eau, différente de celle qu'on admet habituellement.

Selon lui, la surface d'une goutte d'eau est constituée par des molécules d'eau dont les atomes d'oxygène chargés négativement sont répartis vers l'extérieur de la surface, tandis que les atomes d'hydrogène chargés positivement se répartissent vers l'intérieur, le tout formant une couche électrique double. La structure de cette couche superficielle de l'eau avec ses molécules ainsi orientées est différente de la structure de l'eau volumique à l'intérieur de la goutte. Par conséquent le raccordement entre la structure de la couche superficielle et la structure volumique s'effectue par une couche de transition ayant une certaine épaisseur.

Weyl suppose que ce phénomène se retrouverait pour les cristaux de glace dont la couche de transition aurait une épaisseur beaucoup plus grande que pour la goutte d'eau, la glace étant cristalline. Par suite, l'énergie due à la couche de transition pour les cristaux de glace serait suffisamment élevée pour que les gouttes d'eau en surfusion soient énergétiquement plus stables que les cristaux de glace que produirait la congélation des gouttes d'eau.

De même, le fait que la température de congélation soit plus basse pour les petites gouttes que pour les grosses gouttes d'eau s'expliquerait par une épaisseur de la couche de transition relativement plus grande pour les petites gouttes, en comparaison avec leur taille.

Hosler (1951), s'appuyant sur l'hypothèse de Weyl, pense que l'addition de molécules ou d'atomes hautement polarisables dans la couche de transition peuvent diminuer l'énergie contenue dans cette couche, ce qui permet la congélation ; ceci pourrait expliquer selon l'auteur, l'action glaçogène de substances telles que Ag_2S ou AgNO_3 , qui n'ont pas de ressemblance structurale avec la glace.

Pruppacher et Sängner (1955-b) ont expliqué les résultats qu'ils ont obtenus pour la température de seuil d'une centaine de corps à l'aide de l'hypothèse de Weyl.

Quant à l'activité glaçogène de corps organiques, il semble, d'après les résultats de Graten et Head (1965) concernant l'action glaçogène de substances organiques, que cette action dépende du nombre de groupement capable de former une liaison hydrogène avec les molécules d'eau, ce groupement se trouvant sur une face de contact, et qu'elle dépende également d'un bon accord structural entre le corps et la glace sur leur face en contact lorsqu'il s'agit de corps organiques relativement simples quant à leur structure.

Ceci nous rappelle que Serpolay (1958, 1959), en expliquant l'activité glaçogène de certains oxydes métalliques, attribuait cette activité à la formation des composés hydratés par suite de l'adsorption des molécules d'eau sur la surface des oxydes métalliques : en effet, les hydroxyles se trouvant sur la surface peuvent établir la liaison d'hydrogène avec les molécules d'eau adsorbées sur cette surface.

A côté de ces deux problèmes majeurs sur lesquels nous venons de faire le point des connaissances actuelles, les noyaux

glacogènes posent bien d'autres problèmes : notamment l'adsorption des molécules d'eau sur les noyaux glacogènes nous semble être d'une importance particulière. Elle a été étudiée par Birstein (195), Karasz, Champion et Halsey (1956), Papée (1959), Blake et Seymour (1961), Zettlemoyer, Tcheurekdjian et Hosler (1963), Zettlemoyer, Tcheurekdjian et Chessik (1961), Corrin, Moulik et Cooley (1967), Hall et Tompkins (1962), etc... Néanmoins, leurs résultats semblent être difficiles à exploiter dans l'état actuel de nos connaissances sur les noyaux glacogènes.

- V - BUTS DE LA PRÉSENTE THÈSE

L'impressionnante accumulation de résultats, tant expérimentaux que théoriques, souvent contradictoires, fruit de vingt années de recherches sur les noyaux glacogènes, donne une impression de confusion.

Notre but a été de mettre un peu d'ordre dans cette situation en reprenant la théorie à la base et en vérifiant expérimentalement certaines prévisions.

Dans la première partie du mémoire qui suit, nous procédons d'abord à une étude de la théorie de la nucléation ; au cours de cette étude, nous établissons une relation originale entre les trois coefficients intervenant dans la nucléation : coefficients de condensation, de sublimation et de congélation.

La relation établie, nous déterminons, en l'utilisant, les conditions limites pour les trois types de nucléation et nous précisons l'interdépendance entre chacun.

La même relation nous permet ensuite d'évaluer le coefficient de sublimation, inconnu jusqu'à présent ; ceci nous amène à une confrontation quantitative entre la théorie et les expériences effectuées avant les nôtres, sans avoir recours pour cela

à l'habituel choix arbitraire entre les coefficients de nucléation, choix auquel a été contraint Fletcher (1959-a).

De cette comparaison nous tirons une explication théorique des divergences présentées par les résultats d'observation des conditions limites ; nous montrons que ces divergences ne sont qu'apparentes et sont parfaitement conformes à la théorie.

Lors de ce test de validité de la théorie proposée, nous étudions théoriquement quelques aspects nouveaux qui n'avaient encore jamais fait l'objet d'études et nous tentons de prévoir le comportement des noyaux dans ces divers cas.

Dans la seconde partie du mémoire, nous décrivons des expériences que nous avons nous-mêmes réalisées pour vérifier quelques-unes de nos prévisions théoriques.

La troisième partie nous permet de conclure.

- VI - REMERCIEMENTS

Après avoir exposé le but de mon étude, il me reste à remercier tous ceux qui m'ont aidé dans la réalisation de la présente thèse et tout d'abord Monsieur le Professeur Soulage de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand. Après m'avoir accueilli dans son Laboratoire , en 1964, comme boursier du Ministère Français des Affaires Etrangères, Monsieur Soulage m'a guidé dans mes recherches. Ses conseils et ses critiques m'ont toujours été un précieux secours. Dans la rédaction du texte présent, Monsieur Soulage m'a fait bénéficier de nombreuses remarques et suggestions ; il m'a encouragé à une **grande** rigueur scientifique. Je n'oublierai pas également le soutien qu'il a apporté à ma candidature au C.N.R.S. et l'encouragement chaleureusement humain dont il m'a soutenu

constamment, pendant ces quatre ans et demi, dans ma vie scientifique et quotidienne d'étranger.

Je suis très heureux de pouvoir lui témoigner mon respect et ma sincère gratitude.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur Bricard de la Faculté des Sciences de Paris, d'avoir accepté d'être mon parrain de recherches au C.N.R.S. depuis 1968 et de me faire la faveur d'assurer la présidence d'honneur de mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur Saurel, Doyen de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, président du jury, et Monsieur le Professeur Kahane de la Faculté des Sciences de Grenoble d'avoir bien voulu examiner mon manuscrit de thèse et de m'honorer de leur présence dans mon jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur Dessens, Directeur de l'Observatoire du Puy de Dôme, qui a parrainé mes travaux au C.N.R.S. jusqu'en 1967 et qui a généreusement accepté de mettre à ma disposition un local à l'Observatoire de 1964 à 1968.

Mon respect et ma sincère gratitude vont également à Monsieur le Professeur Coulomb de la Faculté des Sciences de Paris, Monsieur le Professeur Dufour de l'Institut Royal Météorologique de Belgique et Monsieur le Professeur Yamamoto de l'Université de Tohoku. Tous, par leur précieuses suggestions, ont manifesté de l'intérêt pour mes travaux, et m'ont appris la rigueur scientifique.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Fert de la Faculté des Sciences de Toulouse et à

Monsieur le Professeur Hovasse de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand qui, pour la partie expérimentale de mes travaux, ont mis obligeamment à ma disposition leur microscope électronique.

Je remercie vivement Madame Fagot, Maître-Assistante, et Monsieur Ferré du Laboratoire de Physique du Solide de Toulouse, qui m'ont initié à l'observation au microscope électronique.

Je remercie vivement Messieurs Hervier, Pejoux et Mayoral du Laboratoire de Géophysique de Clermont-Ferrand, pour l'aide technique qu'ils m'ont apporté dans le domaine expérimental, ainsi que l'ensemble du personnel du Laboratoire qui m'a souvent rendu de grands services.

Je tiens à exprimer ici ma reconnaissance au Centre National de la Recherche Scientifique qui, par un contrat de travail puis par une allocation d'attaché de recherche, m'a fourni la possibilité de poursuivre mes travaux.

Cette reconnaissance va également à la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique qui, par sa contribution financière à l'Opération "Orage Sévères", m'a fourni des moyens de recherches.

Enfin, je remerci le Ministère Français des Affaires Etrangères de la bourse d'étude qu'il m'a allouée en 1964, sans laquelle je n'aurais pu venir travailler au Laboratoire de Géophysique de Clermont-Ferrand.

Je dois beaucoup à mes camarades M. Tanaka et M. Aïda de l'Institut Géophysique de l'Université de Tohoku; j'apprécie encore les nombreuses et fructueuses discussions que nous eûmes ensemble...

Je remercie amicalement mes collègues R. Rosset et C. Boutin de leurs suggestions et leur aide dans la mise en forme définitive du texte.

Enfin, je remercie particulièrement Madame Besserve du Laboratoire de Géophysique pour le soin qu'elle a apporté à l'impression de ce texte.

Première Partie

-:-:-:-:-

!
ETUDES THEORIQUES

CHAPITRE I : THÉORIE CINÉTIQUE DE LA NUCLÉATION HOMOGÈNE*

§ 1 - Nucléation homogène de gouttes dans de la vapeur sursaturante

Dans une vapeur proche de l'état de saturation, des complexes moléculaires se font et se défont continuellement sous les actions antagonistes des forces de Van der Waals et de l'agitation thermique. En moyenne le nombre et la distribution de ces complexes ne varient pas.

Les complexes, lorsqu'ils sont suffisamment grands, peuvent être considérés comme de très petites gouttelettes d'eau que seule leur dimension distingue de l'eau "volumique".

Frenkel (1955) appelle fluctuation "hétérophase" la fluctuation qui fait apparaître des complexes moléculaires dans la vapeur thermodynamiquement stable.

Les considérations précédentes s'appliquent en particulier à la vapeur d'eau. Tant que celle-ci est à une pression inférieure à la tension maxima de vapeur qui régnerait au-dessus d'une surface plane d'eau liquide à une température donnée, les complexes, nous les appellerons désormais germes, sont abortifs, c'est-à-dire, ils se forment, croissent jusqu'à une taille relativement petite, puis disparaissent.

* Bien que cela puisse paraître superflu, nous faisons un rappel quelque peu détaillé de la théorie classique de la nucléation au début de ce chapitre ; ceci, afin de discerner plus clairement notre apport personnel à l'étude théorique des noyaux glaciogènes. La théorie classique de la nucléation homogène peut être exposée de diverses manières. Dans le présent chapitre, elle est présentée selon un schéma similaire à celui de Turnbull (1956), en apportant à celui-ci, certaines précisions nécessaires. Pour cette dernière tâche, l'oeuvre de Defay et Prigogine (1951) était particulièrement instructive.

Mais lorsque la vapeur d'eau est sursaturante, certains germes atteignent une taille critique, puis continuent à croître pour former des gouttes macroscopiques.

En l'absence de gouttes d'eau liquide initiales, la condensation de la vapeur sursaturante s'effectue à deux stades distincts. Le premier stade est la "nucléation" : il consiste en la formation de germes ayant atteint la taille critique (la taille critique sera définie ci-dessous en fonction des conditions ambiantes). Au second stade, les germes de taille supérieure à la taille critique poursuivent leur croissance.

Examinons maintenant quelles sont les conditions nécessaires à la formation de germes de taille critique.

§ 2 - Potentiel chimique de l'eau dans les gouttes

Considérons une petite goutte d'eau liquide de rayon r en présence d'un mélange de vapeur d'eau et d'air ; ce système étant supposé sans pesanteur.

La pression dans la goutte est supérieure à la pression extérieure s'exerçant sur sa surface, du fait de la tension superficielle du liquide. La relation entre les deux pressions est donnée par :

$$p_r^e - P = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

où p_r^e et P désignent respectivement la pression dans la goutte et la pression totale à l'extérieur, et σ la tension superficielle de l'eau. Cette relation dite de Laplace régit l'équilibre mécanique à la surface de la goutte (cf. Defay et Prigogine, 1951, p. 6).

Le potentiel chimique du liquide dans la petite goutte dépend de son rayon. La relation entre les deux peut être déduite de l'Eq.(1). Nous admettons que la goutte n'est constituée que d'un seul composant, l'eau. Le potentiel chimique de l'eau dans la goutte est égal au potentiel chimique qu'aurait l'eau "volumique" soumise à une pression hydrostatique égale à la pression dans la goutte.

A température constante, nous avons

$$d\mu^e = V_m^e dP^e \quad (2)$$

où μ^e est le potentiel chimique molaire de l'eau et V_m^e , le volume molaire de l'eau liquide.

Il en ressort que :

$$\mu_r^e = \mu_\infty^e + \int_{P_\infty^e}^{P_r^e} V_m^e dP^e \quad (3)$$

où μ_r^e et μ_∞^e désignent respectivement le potentiel chimique de l'eau soumise à une pression hydrostatique égale à la pression dans la goutte de rayon r et le potentiel chimique que présenterait l'eau limitée par un interface plan qui serait soumise à la pression hydrostatique P_∞^e .

De l'Eq.(1), on déduit que la pression dans la goutte est donnée par la relation :

$$P_r^e = P + \frac{2\sigma}{r} \quad (4)$$

En supposant la constance du volume molaire de l'eau, on déduit des Eqs.(3) et (4) :

$$\mu_r^e = \mu_\infty^e + V_m^e \left(\frac{2\sigma}{r} + P - P_\infty^e \right) \quad (5)$$

L'Eq.(5) lie le potentiel chimique de l'eau volumique et le potentiel chimique de l'eau dans une goutte de rayon r .

Dans les phénomènes de nucléation le terme $(P - P_{\infty}^e)$ est normalement négligeable en comparaison de $\frac{2\sigma}{r}$ (Turnbull, 1956). Par conséquent, nous avons pour expression approchée du potentiel chimique de l'eau dans une goutte :

$$\mu_r^e = \mu_{\infty}^e + V_m^e \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \quad (6)$$

§ 3 - Énergie libre de formation de germes et conditions d'équilibre d'une goutte d'eau en présence de sa vapeur

Considérons un système fermé, constitué par un mélange de vapeur d'eau et d'air et par une goutte d'eau de rayon r qui contient N_r^e moles d'eau. Le système est entouré par une paroi diathermane (Fig.1).

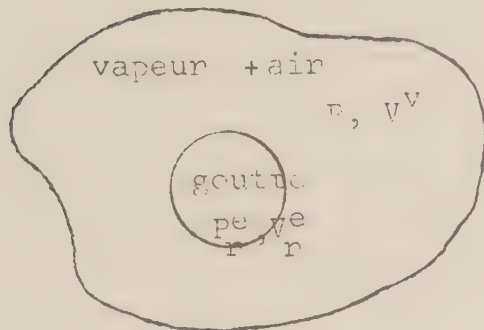
Pour un changement infinitésimal de l'état du système, la variation de son énergie libre de Helmholtz (F) est donnée par :

$$dF = -SdT - PdV - P_r^e dV_r^e + \sigma d\Omega + \mu^v dN^v + \mu_r^e dN_r^e \quad (7)$$

- où
- S : entropie du système,
 - P : pression totale du mélange d'air et de vapeur d'eau, égale à $P^v + P^a$; P^v et P^a étant respectivement les pressions partielles de la vapeur et de l'air,
 - P_r^e : pression dans la goutte de rayon r ,
 - N^v : nombre de moles de l'eau en phase vapeur,
 - N_r^e : nombre de moles de l'eau contenue dans la goutte de rayon r ,
 - V^v : volume de la vapeur,
 - V_r^e : volume de la goutte de rayon r ,
 - σ : tension superficielle de l'eau,
 - Ω : surface de la goutte de rayon r .

A température (T) et à volume total ($V^v + V_r^e$) constants :
 $dT = 0$ et $dV_r^e = -dV^v$,

$$dF = -(P_r^e - P)dV_r^e + \sigma d\Omega + (\mu_r^e - \mu^v) dN_r^e \quad (8)$$



Les deux premiers termes s'annulent (cf. formule de Laplace)

Par conséquent, la variation de l'énergie libre de Helmholtz est donnée par :

$$\begin{aligned} dF &= (\mu_r^e - \mu^v) dN_r^e \\ &= (\mu_r^e - \mu^v) \frac{4\pi r^2}{V_m^e} dr \end{aligned} \quad (9)$$

Fig. 1

Système thermodynamique
(goutte, vapeur et air)

En intégrant l'Eq.(9) par rapport à la variable 'r', de 0 à R, et en remplaçant μ_r^e par sa valeur donnée par l'Eq.(6), nous obtenons :

$$\begin{aligned} \Delta F = F_2 - F_1 &= \int_{F_1}^{F_2} dF = \int_0^R (\mu_r^e - \mu^v) \frac{4\pi r^2}{V_m^e} dr \\ &= \frac{4\pi R^3}{3} \frac{1}{V_m^e} (\mu_\infty^e - \mu^v) + 4\pi R^2 \sigma \end{aligned} \quad (10)$$

où F_2 et F_1 désignent l'énergie libre de Helmholtz du système, respectivement, après et avant la création d'une goutte.

La quantité ΔF représente l'augmentation d'énergie libre d'un système initialement en phase vapeur et dans lequel s'est formé une goutte de rayon R. On l'appelle : énergie libre de formation d'un germe.

Dans l'Eq.(10), le second terme est toujours positif parce que la tension superficielle de l'eau est positive. Le signe du premier terme dépend du signe de $(\mu_{\infty}^e - \mu^v)$.

Si la phase vapeur est thermodynamiquement plus stable que la phase de liquide volumique (avec un interface plan) : $\mu^v < \mu_{\infty}^e$ et la différence ΔF est une fonction strictement croissante (cette fonction est représentée schématiquement en pointillé sur la Fig. 2) ; la transformation de la vapeur en eau liquide ne peut se réaliser spontanément.

Par contre, lorsque la vapeur est sursaturante par rapport à l'eau liquide volumique avec un interface plan : $\mu^v > \mu_{\infty}^e$, la variation de ΔF avec le rayon R présente un maximum pour la valeur du rayon défini par la relation :

$$\frac{d(\Delta F)}{dR} = 0$$

Cette valeur du rayon et la valeur maximale correspondante de ΔF sont données respectivement par les deux relations suivantes :

$$R^* = \frac{-2\sigma V_m^e}{\mu_{\infty}^e - \mu^v} \quad (11)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^{e2}}{3(\mu_{\infty}^e - \mu^v)^2} \quad (12)$$

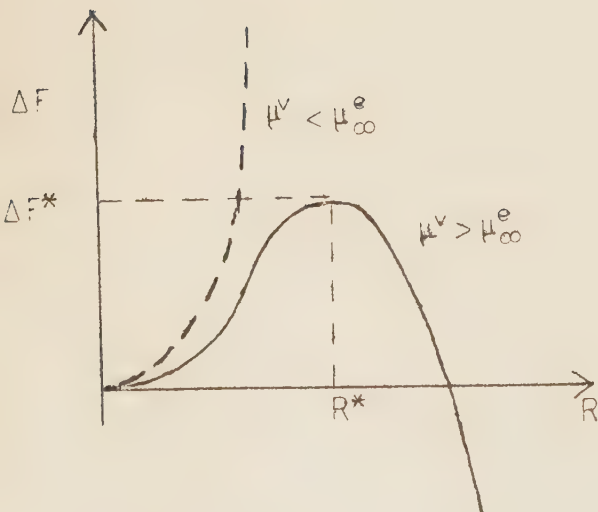


Fig. 2

La quantité ΔF croît avec R tant que R reste inférieur à R^* .

Par contre pour des rayons supérieurs à la valeur R^* , l'énergie libre de Helmholtz du système décroît lorsque le rayon du germe croît.

Ainsi des germes de rayon inférieur à R^* ont tendance à disparaître par re-évaporation ; par contre des germes de rayon supérieur à R^* poursuivront leur croissance, l'énergie libre du système diminuant au fur et à mesure qu'ils croissent (processus naturel). Nous appellerons le rayon R^* , rayon critique et les germes ayant le rayon critique, germes critiques.

Puisque l'énergie libre de formation d'un germe critique est essentiellement positive (cf. Eq. 12), un tel germe ne peut se créer spontanément, dans le sens thermodynamique de ce terme. Les germes critiques n'apparaissent que par suite de la fluctuation hétérophase du système (Frenkel, 1955).

§ 4- Taux de nucléation

Ainsi la transformation de la vapeur en eau liquide pourrait se produire dès que μ^V deviendrait supérieur à μ_{∞}^e . Mais elle est limitée par la nécessité qu'ont les germes de franchir la barrière de potentiel (ΔF^*) : cette barrière joue un rôle similaire au potentiel d'activation dans le processus de diffusion des molécules dans une phase condensée, par exemple.

La vitesse de transformation de la vapeur en phase liquide dépend de la croissance de la phase liquide et de la création de germes critiques qui continueront à croître dans la phase vapeur.

On peut remarquer, toutefois, que le processus initiateur de la condensation de la vapeur d'eau en l'absence de toute trace préalable d'eau liquide consistant en la création de germes critiques qui croîtront ensuite naturellement, la connaissance du stade "nucléation" est suffisante pour déterminer les conditions nécessaires à la condensation.

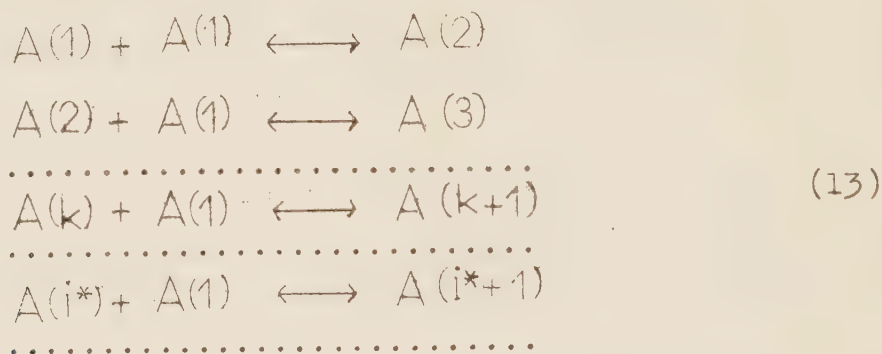
Le problème consiste à déterminer, dans des conditions données, le nombre de germes qui franchissent la barrière "énergie

libre de formation des germes critiques", par unité de temps et par unité de volume de vapeur. Lorsque ce nombre devient appréciable pour un système, on peut considérer que la nucléation, et par suite la transformation de phase, se réalise dans le système*.

Nous définissons le "taux de nucléation" par le nombre de germes dépassant la taille critique créés par unité de temps et par unité de volume de vapeur.

Plusieurs auteurs ont proposé diverses expressions mathématiques pour le taux de nucléation homogène de la vapeur. Elles varient, sauf pour les termes essentiels, selon les hypothèses admises par les différents auteurs [cf. Hirth et Pound (1963), Strickland-Constable (1968)].

Partant des résultats concernant l'énergie libre de formation des germes, Volmer et Weber (1925 ; voir Volmer, 1939) ont développé une théorie quantitative du taux de nucléation. Ils considèrent que la presque totalité des germes grossit par additions successives de simples molécules :



* En réalité, l'appréciation du nombre de germes critiques qui croissent dépend des méthodes de détection utilisées, même si le contrôle des conditions de la nucléation de gouttes est parfaitement réalisé. Par suite, les conditions critiques de la condensation, déterminées expérimentalement peuvent différer d'une expérience à l'autre. Elles dépendent aussi de ce que chacun considère comme "appréciable" (Mason, 1960).

où $A(1)$ et $A(k)$ ($k = 2, 3, \dots, i^* + 1, \dots$) représentent respectivement une molécule et un germe contenant k molécules ; $A(i^*)$ représentant un germe critique. D'autres modes de croissance sont imaginables : collisions simultanées de k molécules, collision entre des germes, etc. ; ils peuvent être considérés comme improbables.

Volmer et Weber supposent que la concentration réelle de germes dans une vapeur sursaturante correspond à l'équilibre et que la re-évaporation de $A(i^* + 1)$ à $A(i^*)$ est négligeable.

A l'équilibre, la concentration en germes critiques est représentée approximativement par :

$$N(i^*) = N \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{kT} \right) \quad (14)$$

où $N(i^*)$ et N sont respectivement le nombre de germes critiques par unité de volume et le nombre total de molécules par unité de volume ; k étant la constante de Boltzmann.

Dans ces conditions, le taux de nucléation (I) est la fréquence des collisions entre simples molécules et germes critiques. Il peut suivre :

$$I_{cd}^{homo} = z_c S^* N(i^*) \quad (15)$$

* On peut se référer à l'oeuvre de Frenkel (1955) en ce qui concerne l'établissement de l'Eq.(14) et la signification de la concentration des germes en équilibre dans la vapeur sursaturante. Selon Becker (1949), on doit introduire dans cette équation un terme de correction relatif à la dissolution de germes stationnaires dans leur phase vapeur. Strickland-Constable (1968) donne un inventaire critique intéressant des termes de correction proposés par différents auteurs. D'après lui, ces termes ne semblent affecter que peu les résultats finaux obtenus pour le taux de nucléation au moyen des Eqs.(17) et (18) non corrigées. Il considère que la correction proposée par Pound et Lothe (1962) est surestimée. Nous négligerons donc nous-même cette correction dans notre thèse.

avec : z_c , fréquence des collisions de simples molécules frappant l'unité d'aire superficielle du germe,

S^* , aire superficielle du germe critique.

De son côté, z_c peut s'écrire (Hirth et Pound, 1963) :

$$z_c = \frac{Pv}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (16)$$

où m est la masse d'une molécule d'eau.

En substituant les Eqs.(14) et (16) dans l'Eq.(15), nous obtenons pour le taux de nucléation l'expression suivante :

$$I_{cd}^{homo.} = \frac{Pv}{(2\pi mkT)^{1/2}} S^* N \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (17)$$

L'expression ci-dessus est due à Volmer et Weber. Elle a été substantiellement améliorée par Becker et Döring (1935) qui ont obtenu, par une méthode purement cinétique, une expression pour le taux de nucléation, tenant compte aussi bien de la condensation de la vapeur sur la surface des germes que de la re-évaporation des molécules condensées. Dans leur théorie, ils ont évalué la concentration réelle en germes dans l'état stationnaire, au lieu d'utiliser la concentration en germes à l'équilibre. La concentration réelle en germes est nettement inférieure à la concentration à l'équilibre, car des germes surcritiques croissent très rapidement pour former des gouttes d'eau macroscopiques.

Nous nous bornerons ici à donner l'expression de Becker et Döring, sans la démontrer :

$$I_{cd}^{homo.} = \frac{Pv}{(2\pi mkT)^{1/2}} \alpha Z S^* N \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (18)$$

avec

$$Z = \left(\frac{\Delta F^*}{3\pi kT i^* 2}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad i^* = \frac{4\pi R^{*3}}{3 v_m^e} \quad (19)$$

Dans l'Eq.(19), v_m^e est le volume d'une seule molécule.

avec : z_c , fréquence des collisions de simples molécules frappant l'unité d'aire superficielle du germe,
 S^* , aire superficielle du germe critique.

De son côté, z_c peut s'écrire (Hirth et Pound, 1963) :

$$z_c = \frac{P^v}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (16)$$

où m est la masse d'une molécule d'eau.

En substituant les Eqs.(14) et (16) dans l'Eq.(15), nous obtenons pour le taux de nucléation l'expression suivante :

$$I_{cd}^{homo.} = \frac{P^v}{(2\pi mkT)^{1/2}} S^* N \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (17)$$

L'expression ci-dessus est due à Volmer et Weber. Elle a été substantiellement améliorée par Becker et Döring (1935) qui ont obtenu, par une méthode purement cinétique, une expression pour le taux de nucléation, tenant compte aussi bien de la condensation de la vapeur sur la surface des germes que de la re-évaporation des molécules condensées. Dans leur théorie, ils ont évalué la concentration réelle en germes dans l'état stationnaire, au lieu d'utiliser la concentration en germes à l'équilibre. La concentration réelle en germes est nettement inférieure à la concentration à l'équilibre, car des germes surcritiques croissent très rapidement pour former des gouttes d'eau macroscopiques.

Nous nous bornerons ici à donner l'expression de Becker et Döring, sans la démontrer :

$$I_{cd}^{homo.} = \frac{P^v}{(2\pi mkT)^{1/2}} \alpha Z S^* N \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \quad (18)$$

avec

$$Z = \left(\frac{\Delta F^*}{3\pi kT i^* 2}\right)^{1/2} \quad \text{et} \quad i^* = \frac{4\pi R^{*3}}{3 v_m^e} \quad (19)$$

Dans l'Eq.(19), v_m^e est le volume d'une seule molécule.

L'Eq.(18) ne diffère de l'Eq.(17) que par le facteur de Z ; α est le "coefficient de captation" ; il est inférieur à l'unité.

L'expression de Volmer et Weber (17) revient à attribuer la valeur 1 à ce coefficient.

Le terme Z est souvent appelé, facteur de non-équilibre. Il est de l'ordre de 10^{-2} dans les conditions expérimentales usuelles.

§ 5 - Tension superficielle des cristaux

La notion de tension superficielle des solides a été clairement définie par Gibbs dans son travail sur l'équilibre des substances hétérogènes, travail qui demeure encore à l'heure actuelle un des classiques sur le sujet (Scientific Papers, vol. 1, ed. Dover, 1961)*.

Selon Gibbs, "the rigidity of solids is in general so great, that any tendency of the surfaces of discontinuity to variation in area or form may be neglected in comparison with the forces which are produced in the interior of the solids by any sensible strains, so that it is not generally necessary to take account of the surfaces of discontinuity in determining the state of strain of solid masses. But we must take account of the nature of the surfaces

* Gibbs a déjà attiré l'attention sur la différence qui existe entre le travail effectué par unité de surface pour étirer la surface de solides (stretch the surface selon Gibbs) et le travail nécessaire pour créer une unité de surface. Les deux quantités sont numériquement identiques dans le cas des liquides. Bien qu'on utilise le terme "tension superficielle des solides" cette notion est relative au travail effectué pour créer une surface. C'est pourquoi certains auteurs préfèrent le terme d'énergie libre superficielle spécifique (de Helmholtz). Pourtant la tension superficielle et l'énergie libre superficielle spécifique ne sont généralement pas identiques (Defay et Prigogine, 1951, p.49). Ainsi le terme "tension superficielle" continue à être utilisé par plusieurs auteurs. Pour de plus amples détails, consulter les oeuvres de Gibbs, de Herring et de Defay et Prigogine ; l'article de Herring contient en outre certains résultats expérimentaux (Herring, 1953).

of discontinuity between solids and fluids with reference to the tendency toward solidification or dissolution at such surfaces, and also with reference to the tendency to different fluids to spread over the surfaces of solids" (loc. cit., p.314).

Considérons un système composé d'un cristal et de sa vapeur ou de sa phase liquide. Lorsque la pression est isotrope dans le cristal, sauf au voisinage de sa surface, la forme d'équilibre du cristal doit satisfaire à la relation de Wulff :

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \dots = \frac{\sigma_q}{h_q} = \dots \quad (20)$$

où σ_q est la tension superficielle de la q-ième facette du cristal, les tensions superficielles des cristaux variant d'une face cristalline à l'autre, et où h_q est la distance du centre du cristal à cette facette. Un cristal satisfaisant cette relation est dit cristal de Wulff.

Une conséquence importante de la relation de Wulff est la suivante : si l'on considère que $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ sont constantes à une température donnée, la fonction

$$\Psi = \sum \sigma_q \Omega_q \quad (21)$$

est inférieure pour le cristal de Wulff à ce qu'elle serait pour tout autre cristal de même volume et de forme voisine et qui ne satisferait pas aux relations (20) [Herring (1953), Defay et Prigogine (1951)]. Dans la relation (21), la somme est effectuée pour toutes les facettes présentes. La quantité Ω_q est l'aire de la q-ième facette.

Dans le cas des cristaux de glace, des considérations thermodynamiques nous permettent d'écrire la relation suivante entre les pressions des deux phases :

$$P_{N^c}^c - P^{ex} = \frac{2\sigma_q}{h_q} \quad (q=1,2...) \quad (22)$$

où P^{ex} et $P_{N^c}^c$ désignent respectivement la pression dans la phase extérieure et la pression dans le cristal constitué par N^c moles de substance en phase solide. L'Eq.(22) peut se mettre sous la forme :

$$P_{N^c}^c - P^{ex} = \sum \sigma_q \frac{d\Omega_q}{dV^c} \quad (23)$$

où V^c est le volume du cristal.

Les Eqs.(22) et (23) ont une forme identique à l'équation de Laplace des liquides [Eq.(1)]. Par conséquent, tout en utilisant l'Eq.(22) ou l'Eq.(23), nous pouvons nous inspirer de la méthode de calcul conduisant de l'Eq.(2) à l'Eq.(6) pour déterminer le potentiel chimique dans le cristal. Nous obtenons ainsi :

$$\mu_{N^c}^c = \mu_{\infty}^c + \sum \sigma_q \frac{d\Omega_q}{dV^c} V_m^c \quad (24)$$

où $\mu_{N^c}^c$ est le potentiel chimique du cristal, μ_{∞}^c le potentiel chimique d'un cristal ayant un interface plan, et V_m^c le volume molaire de la phase cristalline.

L'énergie libre de formation d'un germe cristallin peut être déduite des Eqs.(8) et (24). Elle est donnée par :

$$\Delta F_{sb} = \frac{V^c}{V_m^c} (\mu_{\infty}^c - \mu^{ex}) + \sum \sigma_q \Omega_q \quad (25)$$

où la somme $\sum \sigma_q \Omega_q$ doit être effectuée pour toutes les facettes du germe.

Quant à l'énergie libre de formation d'un germe critique, elle est donnée par :

$$\Delta F_{sb}^* = \frac{1}{3} \sum \sigma_q \Omega_q \quad (26) \text{ (cf. Defay et Prigogine, p. 251)}$$

$$= -\frac{1}{2} \frac{V^c}{V_m^c} (\mu_{\infty}^c - \mu^{ex}) \quad (27)$$

§ 6 - Taux de nucléation dans la formation de cristaux

a) Nucléation de cristaux à partir de la phase vapeur : Sublimation

Dans le cas de la croissance des germes liquides, une grande mobilité moléculaire dans le liquide permettait l'intégration rapide et facile dans les germes des molécules issues de la phase vapeur. La structure mobile du liquide et le caractère isotrope de sa tension superficielle déterminent un fait important : les germes peuvent être considérés comme étant sphériques ; l'énergie libre de formation de tels germes est alors fonction du rayon des germes ou du nombre de molécules présentes dans ces germes pour une température et une pression de vapeur données.

La théorie de la croissance cristalline (Dekeyser et Amelinckx, 1955) indique que la croissance des cristaux idéaux se réalise par développement de germes bi-dimensionnels formés sur des faces compactes rigoureusement planes. Mais pour une telle croissance sont susceptibles d'intervenir les quatre processus physiques distincts suivants : adsorption de molécules de vapeur sur les faces cristallines, migration des molécules adsorbées, formation de germes critiques bi-dimensionnels, et addition progressive de molécules aux gradins des faces cristallines. La formation de

germes critiques bi-dimensionnels nécessiterait une sursaturation relativement élevée, bien qu'inférieure encore à la sursaturation nécessaire à la sublimation homogène*.

Pour celle-ci, nous ne savons^{pas} si la formation de la glace s'effectue suivant un tel processus**. Nous admettrons une analogie formelle entre la croissance des germes liquides et la croissance des germes cristallins.

Il en résulte que le taux de sublimation homogène sera donné par :

$$I_{sb}^{homo.} = \alpha_{sb} Z S^* \frac{P^v}{(2\pi mkT)^{1/2}} N \exp\left(-\frac{\Delta F_{sb}^*}{kT}\right) \quad (28)$$

ou encore, en utilisant l'Eq.(26) :

$$I_{sb}^{homo.} = \alpha_{sb} Z S^* \frac{P^v}{(2\pi mkT)^{1/2}} N \exp\left(-\frac{\sum \sigma_q \Omega_q}{3kT}\right) \quad (29)$$

expression dans laquelle l'indice sb indique qu'il s'agit de la sublimation.

* Les expériences de Bryant, Hallett et Mason (1959) et Kobayashi (1965) montrent une telle croissance des cristaux de glace produits sur les faces basales de covellite.

** Si les germes cristallins croissent par développement de germes bi-dimensionnels, la variation de l'énergie libre de germes tri-dimensionnels par addition d'une molécule n'aurait plus la même valeur pour toutes les molécules arrivant : elle varierait selon le degré d'accomplissement des faces. Par conséquent, l'énergie libre de formation des germes réels serait généralement supérieure à celle donnée par l'Eq.(26) pour les germes contenant le même nombre de molécules et elle ne lui deviendrait égale que lorsque les germes ont des facettes parfaitement accomplies, obéissant à la relation de Wulff. Dans un tel cas, l'énergie libre de formation des germes est minimale, pour le nombre de molécules présentes dans ces germes.

Becker et Döring (loc.cit.) ont développé une théorie purement cinétique de la nucléation des cristaux à partir de leur vapeur, en supposant les cristaux cubiques et une "nearest-neighbour interaction" entre les molécules (cas des cristaux de Kossel). Dans leur théorie, toutes les formes possibles de cristaux, compatibles avec un réseau cubique, ont été envisagées. Il est important de constater que l'expression finale qu'ils donnent est très semblable à la forme des Eqs.(28) et (29).

b) Nucléation à partir d'un liquide surfondu : Congélation

La théorie de Volmer, Weber, Becker et Döring de la nucléation à partir de vapeurs peut être étendue à la nucléation à partir de liquides surfondus, en utilisant le même formalisme. Ce qui nous donne pour le taux de nucléation à partir de liquides surfondus, l'expression :

$$I_{cg}^{homo.} = j_{cg} Z S^* N \exp\left(-\frac{\Delta F_{cg}^*}{kT}\right) \quad (30)$$

où j_c est le nombre de molécules qui sont venues s'ajouter sur la surface des cristaux par unité de temps et par unité de surface. L'indice cg indique qu'il s'agit ici de la cristallisation ou de la congélation.

Becker a supposé que le nombre (j_c) de molécules traversant l'interface liquide-solide est proportionnel à

$$\exp\left(-\frac{g}{kT}\right)$$

expression dans laquelle g est l'énergie d'activation (énergie nécessaire à une molécule pour diffuser du liquide vers le solide à travers l'interface). Mais Becker n'a pas déterminé l'expression

de la constante de proportionnalité nécessaire pour la connaissance de j_c .

Turnbull et Fisher (1949), ont déterminé ce facteur j_c , en appliquant une théorie des états transitoires à ce problème : il peut s'écrire :

$$j_{cg} = s_m^{-1} \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{f}{kT}\right) \quad (31)$$

avec s_m , aire d'une molécule à la surface des cristaux, et h la constante de Planck. La quantité f est l'énergie libre d'activation (énergie de diffusion des molécules à courte distance) : il suffit à une molécule située sur l'interface de se déplacer à travers l'interface d'une fraction de distance atomique ou moléculaire pour se joindre au cristal et s'intégrer à son réseau réticulaire.

En introduisant l'Eq.(31) dans l'Eq.(30), nous trouvons pour taux de nucléation à partir de liquides surfondus, l'expression suivante :

$$I_{cg}^{homo.} = s_m^{-1} Z S^* \frac{N' kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{cg}^* + f}{kT}\right) \quad (32)$$

D'après Turnbull et Fisher, le facteur de $s_m^{-1} Z S^*$ est proche de l'unité pour certaines nucléations ; (c'est le cas de la congélation de l'eau surfondue). Par conséquent, on peut utiliser, en première approximation, pour le taux de nucléation à partir de liquides surfondus l'expression approchée :

$$I_{cg}^{homo.} \approx \frac{N' kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F_{cg}^* + f}{kT}\right) \quad (33)$$

§ 7- Sur les résultats de la comparaison entre la théorie et l'expérience

Bien que la comparaison entre la théorie et l'expérience relatives à la nucléation homogène soit importante en soi, nous ne procèderons pas à nouveau à un inventaire critique des résultats

expérimentaux et théoriques. Pour cette comparaison, nous renverrons à d'excellents inventaires de Hollomon et Turnbull (1953), Turnbull (1956), Dunning (1960), Mason (1960), Hirth et Pound (1963) Oriani et Sundquist (1963), Strickland-Constable (1968).

Nous remarquerons seulement que lorsqu'il s'agit de la congélation de l'eau surfondue ou de la solidification de métaux ou substances organiques en surfusion, la comparaison directe entre les conditions limites expérimentales et les conditions théoriques n'est pas possible, car la tension interfaciale de l'interface liquide surfondu-cristal n'est pas connue.

Toutefois il existe plusieurs résultats expérimentaux et théoriques qui sont en faveur de l'actuelle formulation de la théorie.

Hollomon et Turnbull (1953), Turnbull (1952), Thomas et Staveley (1952) et de Nordwalle et Staveley (1954) ont utilisé l'Eq. (32) pour évaluer la tension interfaciale de l'interface liquide surfondu-cristal, qui ne peut être connue autrement, à partir des données de la solidification de métaux ou substances organiques en surfusion. Ils sont parvenus à une valeur réaliste.

Jacobi (1955), Roulleau (1957) et Dufour et Defay (1963) etc... ont utilisé une méthode identique pour évaluer la tension interfaciale de l'interface eau surfondue-glâce (pour de plus amples informations cf. Dufour et Defay), ils sont parvenus eux aussi à une valeur plausible et proche de celle déterminée par l'autre méthode.

Appendice I

Dans le paragraphe 3, nous avons défini l'énergie libre de formation d'un germe critique comme étant l'accroissement de l'énergie libre de Helmholtz, pour un système constitué initialement de vapeur d'eau sursaturante et où un germe critique se crée. Cette définition de l'énergie libre de formation d'un germe critique est celle employée par des auteurs tels que Landau et Lifshitz (1961), Defay et Prigogine (1951), Dufour et Defay (1963), Abraham (1968).

Gibbs, qui est le premier à avoir étudié la variation énergétique d'un système homogène à une seule phase (par exemple : vapeur d'eau) où se crée un germe critique d'une seconde phase (par exemple : germe d'eau), a procédé d'une façon différente de celle que nous avons utilisée ci-dessus, pour calculer l'accroissement de l'énergie du système résultant de la création du germe critique (Gibbs, 1961, Scientific papers).

L'accroissement de l'énergie qu'il a appelé "travail nécessaire pour la formation d'un germe critique" a été défini par l'expression :

$$W = (U) - T(S) - \mu(M) \quad (A - 1)$$

dans laquelle (U), (S) et (M) sont respectivement les excès, de l'énergie interne, de l'entropie et du nombre de moles, dans et sur le germe critique créé. Ces excès sont considérés par rapport aux valeurs que prendraient U, S et M si le volume du germe critique créé était occupé par la phase initiale. Ce travail s'écrit aussi :

$$W = \sigma \Omega - V(P' - P'') \quad (A - 1')$$

avec σ : tension superficielle du germe

Ω : superficie du germe

V : volume du germe

P', P'' : pressions à l'intérieur et à l'extérieur du germe

En considérant un système fermé et en supposant qu'à température et volume total constants, la tension de vapeur d'eau du système n'est pas affectée par la formation du germe (ceci peut être admis dans le cas où le volume du germe est très inférieur au volume total du système), on peut démontrer que :

$$W = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) \quad (A - 2)$$

$$= F_1 - F_2 \quad (A - 2')$$

dans lesquelles U , T et S expriment l'énergie interne, la température et l'entropie du système, et F est l'énergie libre de Helmholtz du système. Les indices 1 et 2 désignent le système après et avant la formation du germe critique.

Ainsi, on comprend que le travail nécessaire pour la formation d'un germe critique n'est autre que l'accroissement de l'énergie libre de Helmholtz du système, due à la formation du germe critique.

Par contre, certains auteurs considèrent l'énergie libre de formation d'un germe critique comme étant l'accroissement de l'énergie libre de Gibbs, qui résulte de la formation d'un germe critique dans la vapeur sursaturante. Cet accroissement de l'énergie libre de Gibbs est souvent noté ΔG^* .

A notre connaissance, une telle définition a été adoptée par Frenkel (1955), Turnbull (1956), Mason (1957), Fletcher (1962), Hirth et Pound (1963), Strickland-Constable (1968).

Abraham (1968), faisant état d'une confusion relative à ces deux définitions de l'énergie libre de formation d'un germe critique, a procédé à une mise au point.

Il conclut que seule la définition de l'énergie libre de formation d'un germe critique par l'accroissement de l'énergie libre de Helmholtz du système est correcte.

En spéculant sur les causes de cette confusion, Abraham pense que l'on a appliqué, par erreur, l'énergie libre de Gibbs à l'étude de l'équilibre de phase d'un système, alors que la constance des pressions relatives aux deux phases n'est plus satisfaite.

En effet, dans la plupart des problèmes de l'équilibre de phase que les ouvrages de thermodynamique traitent, la contribution énergétique de l'interface entre les deux phases est négligée. Par suite, on peut supposer qu'une transformation d'une quantité infinitésimale d'une phase en l'autre n'affecte pas les pressions dans les deux phases ; d'où la constance des pressions. Ceci permet de choisir l'énergie libre de Gibbs pour étudier l'équilibre de phase.

Par contre, dans le problème de l'équilibre entre un germe et sa "phase maternelle", il n'en est plus de même, nous devons tenir compte de la pression à l'intérieur du germe qui est fonction de la pression extérieure (P^{ex}) et du rayon du germe (r), donc du volume du germe. Alors, la pression interne est donnée par l'expression :

$$P_r^{\text{ex}} = P^{\text{ex}} + \frac{2\sigma}{r} = P^{\text{ex}} + 2\sigma \left(\frac{4\pi V_m^e}{3} \right)^{1/3} N_r^{e-1/3} \quad (\text{A} - 3)$$

ou N_r^e est le nombre de moles contenu dans un germe de rayon r [cf. Eq. (1)].

De cette expression, nous tirons :

$$dP_r^e = dP^{\text{ex}} - \frac{2\sigma}{3} \left(\frac{4\pi V_m^e}{3} \right)^{1/3} dN_r^{e-4/3} \quad (\text{A} - 4)$$

Cette relation montre que pour une variation infinitésimale de N_r^e d'une phase à l'autre, la constance de la pression dans chacune des phases, qui s'écrit $dP^{\text{ex}} = dP_r^e = 0$, ne peut plus être satisfaite. Par conséquent, l'état d'équilibre ne peut plus être déterminé par la condition $dG = 0$.

Une autre cause de la confusion ci-dessus est due à ce que certains auteurs ont hâtivement égalé l'intégrale obtenue en supposant la pression totale constante

$$\int_0^R (\mu_r^e - \mu^v) \frac{4\pi r^2}{V_m^e} dr \quad (A - 5)$$

et la variation de l'énergie libre de Gibbs du système (ΔG). C'est le cas de l'Eq. (2) de la page 47 de l'oeuvre de Strickland-Constable (loc. cit.).

En effet, considérons un système fermé composé d'un germe et de vapeur d'eau. La variation de l'énergie libre de Gibbs qui résulte d'une transformation de la vapeur d'eau en germe est donnée par :

$$dG = -SdT + VdP + V_r^e dP_r^e + (\mu_r^e - \mu^v) dN_r^e \quad (A - 6)$$

En supposant la température et le volume total constants, nous obtenons :

$$dG = V_r^e dP_r^e + (\mu_r^e - \mu^v) dN_r^e \quad (A - 7)$$

et en y substituant dP_r^e déterminée ci-dessus, nous obtenons :

$$dG = (\mu_r^e - \mu^v) dN_r^e - V_r^e \frac{2\sigma}{3} \left(\frac{4\pi V_m^e}{3} \right)^{1/3} N_r^{e-4/3} dN_r^e \quad (A - 8)$$

$$= (\mu_r^e - \mu^v) \frac{4\pi r^2}{V_m^e} dr - \frac{8\pi r}{3} dr \quad (A - 9)$$

L'intégration de dG par rapport au rayon r , de 0 à R , donne :

$$\begin{aligned} G_1 - G_2 &= \int_{G_2}^{G_1} dG \\ &= \int_0^R (\mu_r^e - \mu^v) \frac{4\pi r^2}{V_m^e} dr - \int_0^R \frac{8\pi r}{3} dr \end{aligned} \quad (A - 10)$$

La relation (A-10) montre que la variation de l'énergie libre de Gibbs d'un système où se crée un germe n'est pas égale à l'intégrale (A-5). Leur différence est donnée par le second terme de la relation (A-10).

Dans le cas où l'intégrale (A-5) est calculée sous la condition "à volume total constant", la variation de l'énergie libre de Helmholtz du système où se forme un germe est représentée par cette intégrale. Alors, elle détermine l'énergie libre de formation du germe dont le calcul a été décrit dans le paragraphe 3.

CHAPITRE II : THÉORIE CINÉTIQUE DE LA NUCLÉATION HÉTÉROGÈNE

§ 1 - Germs cristallins sur les substrats cristallins plans

Soit un système constitué par une vapeur d'eau sursaturante par rapport à la glace et un substrat cristallin plan que nous supposerons isomorphe de la structure réticulaire de la glace.

Un certain nombre de molécules d'eau sont adsorbées à la surface du substrat (adsorption physique). Pour une tension de vapeur et une température constantes données, à l'équilibre, il y a identité du potentiel chimique pour les molécules adsorbées et les molécules de vapeur.

Supposons maintenant qu'un germe de cristaux de glace se soit formé sur la surface du substrat par groupement de molécules adsorbées ; les molécules de vapeur d'eau peuvent alors contribuer directement à la croissance de ce germe.

A l'équilibre, les formes du germe sur le substrat doivent satisfaire aux relations de Wulff généralisées :

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \dots = \frac{\sigma_q}{r_q} = \frac{\sigma_{gs} - \sigma_{vs}}{r_s} \quad (34)^*$$

* Ces relations de Wulff généralisées ont été déduites de la thermodynamique classique. Les relations similaires peuvent être déduites de la théorie cinétique moléculaire, en supposant le cristal de Kossel et l'interaction de "nearest neighbours" (Kaishev, 1962).

où h_s est la distance du centre du germe à l'interface cristal-substrat, σ_{gs} et σ_{vs} étant respectivement la tension interfaciale à l'interface glace-substrat et la tension interfaciale à l'interface vapeur-substrat. Les tensions superficielles de faces cristallines étant anisotropes, la tension interfaciale σ_{vs} varie selon les faces réticulaires du substrat exposées à la vapeur.

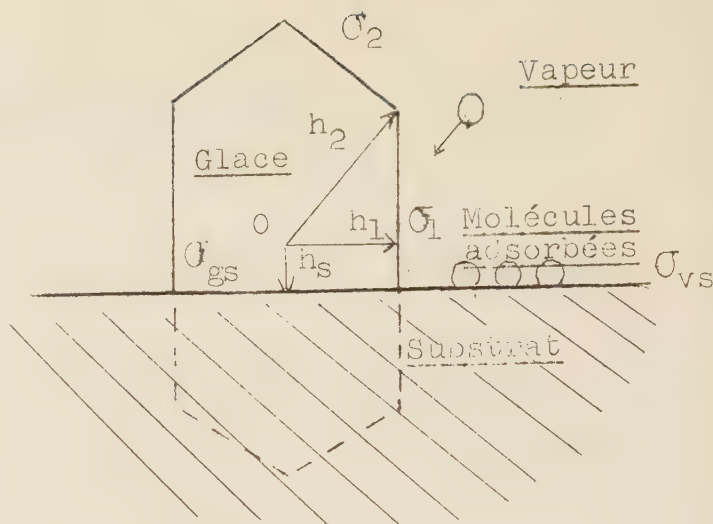


Fig. 3

L'effet sur les tensions interfaciales des molécules adsorbées sera discuté plus tard.

Quant à la tension interfaciale à l'interface glace-substrat, elle dépendrait de la nature des forces d'interaction entre les deux réseaux ainsi que de leur orientation respective. Nous supposons que l'orientation du germe par rapport au substrat est telle que la tension interfaciale prend une valeur minimum. Lorsque les germes sont petits et que la sursaturation n'est pas trop élevée, une telle orientation est la plus probable.*

* Nous pouvons trouver, dans la note marginale de la p. 325 de l'oeuvre de Gibbs (loc. cit.), des réflexions instructives quant à la forme des cristaux et à leur croissance. Au sujet de la formation épitaxiale de films métalliques minces, il est intéressant de constater qu'une très haute sursaturation où le taux de nucléation est très élevé empêche la formation de films par épitaxie et que des films amorphes se créent. [Hirth et Pound (1963), p.69, Strickland-Constable (1968), p. 106].

Certaines observations expérimentales portant sur l'énergie interfaciale de "grain boundaries" dans les métaux semblent révéler sa variation avec l'orientation : il existe des pics de minima de l'énergie interfaciale "relative" pour certaines orientations, bien déterminées (cf. Amelinckx et Dekeyser, 1959).

Une condition analogue à celle formulée dans l'Eq.(22) régit l'équilibre mécanique :

$$p^g - p = \frac{2\sigma_q}{h_q} \quad (q = 1, 2, \dots, q) \quad (35-a)$$

$$p^g - p = \frac{2(\sigma_{gs} - \sigma_{vs})}{h_s} \quad (35-b)$$

Dans les Eqs.(35-a) et (35-b), q et h_q étant des valeurs positives, $p^g - p$ l'est également. Mais la distance h_s change de signe selon le signe de la quantité $\sigma_{gs} - \sigma_{vs}$ (Figs.4-a et 4-b).

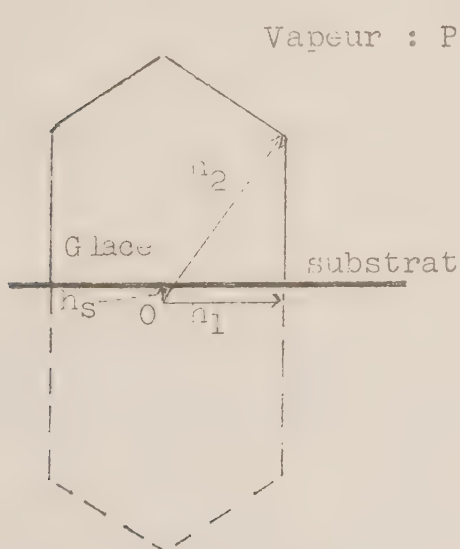


Fig. 4-a

$$\sigma_{gs} - \sigma_{vs} < 0$$

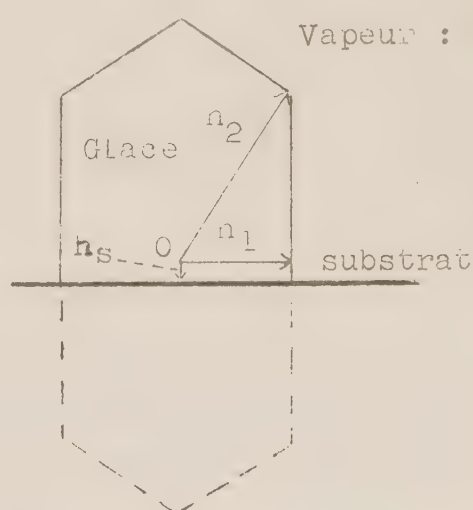


Fig. 4-b

$$\sigma_{gs} - \sigma_{vs} > 0$$

Dans la Fig. 4-a ($\sigma_{gs} - \sigma_{vs} < 0$), h_s est négatif et dans la Fig. 4-b ($\sigma_{gs} - \sigma_{vs} > 0$), h_s est positif. Ce que nous avons dénommé centre du germe n'est pas, à proprement parler, le centre du germe dans la nucléation hétérogène, mais le centre du germe dans la nucléation homogène, pour la tension de vapeur donnée * (Figs. 4-a et 4-b).

La variation de l'énergie libre du système par création d'un germe cristallin sur le substrat (Fig.3) se calcule selon les procédés évoqués dans le Chapitre I. Elle est donnée par :

$$(\Delta F_{sb})^{\text{hét.}} = (\mu_{\infty}^g - \mu^v) V^c + \sum \sigma_q \Omega_q + (\sigma_{gs} - \sigma_{vs}) \Omega_{gs} \quad (36)$$

où la somme doit être effectuée pour toutes les faces présentes, excepté pour l'interface glace-substrat (terme en Ω_{gs}).

De même, l'énergie libre de formation des germes critiques est représentée par :

$$(\Delta F_{sb}^*)^{\text{hét.}} = \frac{1}{3} \left[\sum \sigma_q \Omega_q^* + (\sigma_{gs} - \sigma_{vs}) \Omega_{gs}^* \right] \quad (37)$$

L'Eq.(37) peut se transformer en d'autres expressions équivalentes et qui s'obtiennent en la combinant avec les Eqs.(35-a) et (35-b).

* Herring (1951) a montré que lorsqu'il existe une face cristalline qui n'appartient pas à la forme d'équilibre de cristaux elle est instable. Par suite, elle doit être remplacée par des faces d'équilibre.

Pour une tension de vapeur et une pression d'air données et pour une face d'équilibre ayant une valeur égale de la tension superficielle (si cette face est présente dans le cas d'un germe homogène et également dans le cas d'un germe hétérogène), la distance du centre du germe critique à cette face est la même, que le germe soit homogène ou hétérogène [cf. Eqs.(22) et (35-a)].

On aura notamment :

$$(\Delta F_{st})^{\text{hét.}} = \frac{1}{2} (P^g - P)(V^c)^{\text{hét.}} \quad (38-a)$$

$$= \frac{1}{2} (\mu^v - \mu_x^g) \frac{(V^g)^{\text{hét.}}}{V_m^c} \quad (38-b)$$

Dans les Eqs.(37), (38-a) et (38-b), les aires et le volume sont relatifs aux germes critiques, ainsi que nous l'expliciterons plus tard.

A partir des Eqs.(27) et (38), nous obtenons, pour une tension de vapeur et une pression totale données :

$$\frac{(\Delta F_{sb}^*)^{\text{hét.}}}{(\Delta F_{sb}^*)^{\text{hom.}}} = \frac{V_{\text{hét.}}^{c*}}{V_{\text{hom.}}^{c*}} \quad (39)$$

L'Eq.(39) montre que lorsque la pression totale et la tension de vapeur d'eau sont constantes, le rapport entre l'énergie libre de formation des germes critiques de la sublimation hétérogène et celle de la sublimation homogène est égal au rapport entre les volumes des germes critiques de ces sublimations. Ce dernier rapport étant toujours égal ou inférieur à l'unité (cf. ce chapitre, § 2), l'énergie libre de formation de germes critiques est moins élevée dans le cas de la sublimation hétérogène que dans le cas de la sublimation homogène.

§ 2 - Tension superficielle moyenne de la glace

Pour calculer l'énergie libre de formation d'un germe critique à partir de l'Eq.(37) ou de l'Eq.(38), nous devons déterminer d'abord une configuration d'équilibre de ce germe, ce qui suppose une connaissance préalable de la tension superficielle de la glace en présence de vapeur d'eau, de sa variation avec l'orientation des facettes, ainsi que la valeur des tensions interfaciales

intervenant dans l'Eq.(37). Mais comme nous l'avons déjà indiqué, aucune de ces valeurs n'est connue avec une précision suffisante. Ceci nous oblige à émettre certaines hypothèses supplémentaires sur la forme du germe ou sur la variation des tensions superficielles avec l'orientation des faces cristallines.

Dans ce but, nous introduisons une tension superficielle moyenne isotrope de la glace.

Considérons à nouveau d'abord le cas de la nucléation homogène de la glace.

Dans le cas de la nucléation homogène de la glace, la différence de pression à l'intérieur et à l'extérieur d'un germe est donnée par :

$$\begin{aligned} p^g - p &= \frac{2\sigma_q}{h_q} \quad (q = 1, 2, \dots) \\ &= \sum \sigma_q \frac{d\Omega_q}{dV^c} \end{aligned} \quad (40)$$

où V^c est le volume du germe. Lorsqu'un germe est donné, la valeur $p^g - p$ est déterminée.

A partir de ces relations, nous définissons la tension superficielle moyenne isotrope de la glace par l'expression :

$$p^g - p = \frac{2\sigma_{vg}}{R_{hom.}} \quad (41)$$

où $R_{hom.}$ est le rayon d'une sphère de glace dont le volume est égal à celui du germe homogène :

$$V^c = \frac{4\pi}{3} R_{hom.}^3$$

En rapprochant les Eqs.(40) et (41), nous obtenons la relation :

$$\sum \sigma_q \Omega_q = 4\pi R_{hom.}^2 \sigma_{vg} \quad (42)$$

où la somme $\sum \sigma_g \Omega_g$, prise pour toutes les facettes du germe cristallin, représente l'énergie libre superficielle totale. L'équation montre que la tension superficielle moyenne σ_{vg} n'est autre que la valeur moyenne de l'énergie libre superficielle totale lorsque le germe est supposé avoir une forme sphérique de même volume que celui du germe cristallin.

Considérons le cas de la nucléation hétérogène afin de trouver une expression explicite de l'énergie libre de formation d'un germe, en utilisant la tension superficielle moyenne ci-dessus définie.

Par suite de la supposition de l'isotropie de cette tension à l'interface glace-vapeur, cette interface doit prendre la forme d'une calotte sphérique. L'Eq.(35-a) nous permet de déterminer le rayon R de la calotte sphérique ; il est donné par la relation :

$$p^g - p = \frac{2 \sigma_{vg}}{R} \quad (43 - a)$$

$$= \frac{2(\sigma_{vs} - \sigma_{gs})}{R \cos \theta} \quad (43 - b)$$

avec θ : angle de raccordement entre le substrat et la surface sphérique. Des Eqs.(35-b) et (43-b), nous obtenons :

$$h_s = -R \cos \theta$$

Cette relation exprime l'égalité de la distance du centre du germe à l'interface substrat-glace dans le cas d'un germe cristallin et dans le cas d'un germe sphérique.

Les Eqs.(43-a) et (43-b) permettent d'établir une relation entre l'angle θ et la tension superficielle de la glace ; cette relation s'écrit :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{vs} - \sigma_{gs}}{\sigma_{vg}} \quad (44)$$

Elle est analogue à la relation de Young quant à la formulation.

Nous posons $\cos \theta \equiv m_{sb}$. La quantité m_{sb} sera appelée coefficient de sublimation du substrat.

En appliquant l'Eq.(38-a) au cas d'un germe critique ayant la forme d'une calotte sphérique, nous obtenons l'énergie libre de formation d'un tel germe critique :

$$\Delta F^* = \frac{1}{2} (P^g - P) \frac{\pi R^{*3}}{3} (2 - 2 \cos \theta - \sin^2 \theta \cos \theta) \quad (45)$$

Son volume étant donné par :

$$\frac{\pi R^{*3}}{3} (2 - 2 \cos \theta - \sin^2 \theta \cos \theta)$$

En introduisant l'Eq. (43-a) dans l'Eq.(45), nous obtenons :

$$\Delta F^* = \frac{2\pi R^{*3} (\mu^v - \mu_\infty^g)}{3V_m^c} f(m_{sb}) \quad (46)$$

avec

$$f(m_{sb}) = \frac{(2 + m_{sb})(1 - m_{sb})^2}{4} \quad (47)$$

Le terme $f(m_{sb})$ caractérise l'influence du substrat sur l'énergie libre de formation du germe critique. La valeur de m_{sb} étant comprise entre -1 et 1, $f(m_{sb})$ est toujours positif et égal ou inférieur à l'unité.

En introduisant l'expression :

$$R^* = \frac{2\sigma_{vg}V_m^c}{(\mu^v - \mu_\infty^g)} \quad (48)$$

dans l'Eq.(46), nous pouvons écrire l'Eq.(46) sous la forme :

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma_{vg}^3V_m^c}{3(\mu^v - \mu_\infty^g)^2} f(m_{sb}) \quad (49)$$

Cette relation donne l'énergie libre de formation d'un germe critique dans la sublimation hétérogène.

La tension superficielle moyenne isotrope que nous avons définie ci-dessus, et le modèle de germe en forme de calotte sphérique que nous avons adopté, nous paraissent exiger des explications supplémentaires.

L'expression (49) aurait pu être obtenue en partant de l'hypothèse d'une tension superficielle isotrope de la glace, ce qu'ont admis Turnbull (1956) ainsi que Hirth et Pound (1963), par analogie au cas de la nucléation d'un liquide. Mais, procéder ainsi, pour les cristaux, aurait été risquer d'étendre de manière abusive la notion de tension superficielle des liquides. Il nous a paru préférable d'introduire la tension superficielle isotrope, définie comme la moyenne relative de l'énergie libre superficielle totale des cristaux en équilibre.

Quant à l'isotropie de la tension superficielle, qui revient à admettre pour les germes la forme d'une calotte sphérique, Hirth et Pound (1963) la considèrent comme une supposition "raisonnable", sans dire pourquoi. Strickland-Constable la justifie, dans une certaine mesure, par le fait que de très petits agrégats cristallins se comportent comme de petites gouttes liquides par leur mobilité ou leur intégration à la suite de coalescence.

D'autres auteurs (Fletcher, 1959-a), ont supposé que la forme d'un germe de glace est une colonne hexagonale. Mais, dans l'état actuel de nos connaissances, ne sachant rien sur la variation de la tension superficielle de la glace avec l'orientation des faces cristallines, cette hypothèse et l'hypothèse d'une calotte sphérique sont aussi arbitraires l'une que l'autre. D'ailleurs, lorsque les tensions superficielles des cristaux sont convenablement choisies, l'énergie libre de formation d'un germe hexagonal est égale à l'énergie libre de formation de germes en forme de calottes sphériques.

§ 3 - Formation de germes de glace en présence de désaccords cristallins

Dans le paragraphe précédent, nous avons supposé que la structure cristalline du substrat est isomorphe de celle de la glace. Mais, certaines substances ayant une bonne activité glaçogène (l'iodure d'argent, la covellite, par exemple) ont un réseau qui ne correspond pas exactement à celui de la glace.

En présence d'une différence des réseaux réticulaires de la glace et du substrat, on peut envisager deux processus de formation des germes de glace, suivant leur relation structurale avec le substrat : dans le premier processus, les germes se déformeraient élastiquement de façon à accorder leur réseau réticulaire avec celui du substrat ; dans le second processus, ils conserveraient leur réseau (qui est celui de la glace) ; il en résulterait que sur une partie de l'interface s'établirait une mauvaise correspondance entre les molécules d'eau de la glace et les atomes du substrat (Fig. 6).

Les Figs. 5 et 6 illustrent ces deux processus dans le cas simple de deux réseaux bi-dimensionnels. Van der Merwe (1949) utilise le terme de dislocation d'interface pour désigner un tel désaccord entre des réseaux cristallins.

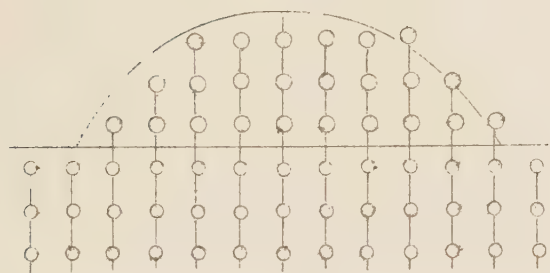


Fig. 5

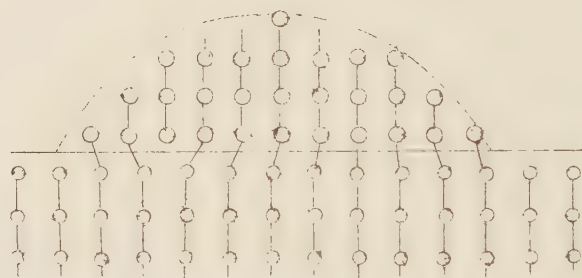


Fig. 6

On peut aussi imaginer une structure des germes intermédiaire entre ces deux types : les germes seraient partiellement déformés par élimination d'un certain nombre de dislocations d'interface.

La présence de dislocations à l'interface devrait accroître l'énergie interfaciale, ce qui contribuerait à diminuer la valeur de m_{sb} [Eq. (44)], donc à augmenter l'énergie libre de formation du germe critique [Eq. (49)]. D'autre part, en augmentant le potentiel chimique de la glace d'une quantité égale à l'énergie libre de déformation élastique, toute déformation des germes a pour effet de diminuer la différence de potentiel chimique entre la vapeur sursaturante et la glace déformée. Cette déformation augmente aussi l'énergie libre de formation des germes critiques. Ainsi la barrière énergétique à surmonter pour que s'effectue la nucléation de la glace serait plus élevée sur un substrat non-isomorphe que sur un substrat isomorphe de la glace.

Turnbull et Vonnegut (1952) ont essayé de tenir compte de cet effet d'un désaccord entre des réseaux réticulaires dans le calcul de l'énergie libre de formation des germes critiques.

Pour l'interface constitué par une face cristalline du substrat et par une face cristalline de la glace, le degré de non-concordance réticulaire, dans une direction donnée, est mesuré par le rapport :

$$\delta = \left| \frac{b_0 - a_0}{a_0} \right| \quad (50)$$

dans lequel a_0 est la distance réticulaire de la glace, non soumise à une contrainte, à la face cristalline constituant l'interface, et b_0 la distance réticulaire du substrat sur le même interface. δ est appelé le désaccord.

Turnbull et Vonnegut pensent que les germes de glace sont déformés uniformément, ce qui élimine un certain nombre de dislocations d'interface. Le degré de déformation du réseau de la glace s'écrit :

$$\epsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \quad (51)$$

avec a : distance réticulaire réelle
 a_0 : distance réticulaire normale des germes.

Selon la théorie de l'élasticité, l'énergie de déformation élastique par unité de volume de la glace est :

$$C \epsilon^2$$

C était une constante égale à $1,7 \cdot 10^{11}$ ergs cm^{-3} pour les auteurs cités ci-dessus.

Malgré la déformation, les dislocations d'interface ne sont pas totalement éliminées de l'interface ; il faut donc tenir compte de leur contribution énergétique pour la tension interfaciale à l'interface glace-substrat.

Selon Turnbull et Vonnegut, la tension interfaciale entre la glace et le substrat peut être représentée par la somme de deux termes : le premier terme représente l'interaction entre les deux réseaux réticulaires à travers l'interface ; le second terme représente la contribution énergétique des dislocations d'interface. Cette contribution serait proportionnelle à la densité des dislocations d'interface (Van der Merwe, 1949), donc à la différence. Ainsi, la tension interfaciale aurait pour expression :

$$\sigma_{gs}(\epsilon) = \sigma'_{gs} + \eta(\delta - \epsilon) \quad (52)$$

où η est une constante de valeur connue. Cette expression serait applicable lorsque le désaccord et la déformation sont faibles (Turnbull et Vonnegut, 1952).

En introduisant la tension superficielle moyenne isotrope, donc en supposant que les germes ont la forme de calottes sphériques, on obtient pour l'énergie libre de formation des germes pour la sublimation hétérogène, l'expression :

$$\Delta F = 4 \frac{\pi R^3}{3} \left(\frac{\mu_\alpha^g - \mu^v}{V_m^c} + C \varepsilon^2 \right) + \pi R^2 \sigma_{vg} f(m'_{sb}) \quad (53)$$

où $f(m'_{sb})$ est la fonction déjà définie dans l'Eq.(45), m'_{sb} étant défini par :

$$m'_{sb} = \frac{\sigma_{vg} - \sigma'_{gs} - \eta(\delta - \varepsilon)}{\sigma_{vg}} \quad (54)$$

La taille du germe critique peut être déterminée par la relation :

$$\frac{\partial F}{\partial R} = 0$$

d'où l'on déduit le rayon critique :

$$R^* = \frac{-2\sigma_{vg} V_m^c}{\mu_\alpha^g - \mu^v + C \varepsilon^2 V_m^c} \quad (55)$$

Les Eqs.(51) et (53) sont respectivement analogues aux Eqs. (48) et (49) du paragraphe précédent. Pour les utiliser, il nous reste à expliciter la déformation du germe.

On peut supposer que celle-ci est telle que l'énergie libre de formation des germes prend une valeur minimale pour une dimension de germe donnée (Turnbull et Vonnegut, loc. cit.). Partant de cette hypothèse, on obtient pour des germes critiques l'expression approchée suivante pour la déformation :

$$\varepsilon^* = \delta + \frac{\beta \sigma'_{gs}}{\eta} - \left\{ \left(\delta + \frac{\beta \sigma_{vg}}{\eta} \right)^2 - \frac{\mu^v - \mu_\alpha^g}{C V_m^c} \right\}^{1/2} \quad (56)$$

avec

$$\beta = 1 - \frac{\sigma_{vs} - \sigma'_{gs}}{\sigma_{vg}} \quad (57)$$

Cette expression n'est valable que lorsque $(\mu^v - \mu_\alpha^g)$ est inférieur à $C \delta^2 V_m^g$. Dans le cas contraire, l'énergie libre de formation des germes critiques est minimale pour un interface où les dislocations seraient totalement éliminées.

Portant la valeur de ϵ^* donnée par l'Eq. (56) dans l'expression (53), nous obtenons l'énergie libre de formation des germes critiques relative à la sublimation hétérogène.

On pourrait déterminer de même celle relative à la congélation hétérogène. Son expression s'obtient en substituant σ_{eg} , m'_{cg} et μ_{∞}^e aux notations σ_{vg} , m'_{sb} et μ^v dans l'Eq.(53).

§ 4 - Taux de nucléation hétérogène

a) Sublimation hétérogène

Pour la nucléation hétérogène, le calcul du taux de nucléation s'effectue selon les procédés décrits dans le chapitre précédent, pour la nucléation homogène.

Si N' est le nombre de molécules adsorbées par unité de surface du substrat, le nombre de germes critiques par unité de surface est :

$$N'(R^*) = N' \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{KT} \right) \quad (58)$$

Si l'on suppose que les germes critiques croissent par addition directe des molécules de vapeur d'eau à la surface du germe critique, le nombre de ces germes captant une molécule supplémentaire par unité de temps est de la forme :

$$I_{sb}^{hét.} = \alpha S^* \frac{P^v}{(2\pi mKT)^{1/2}} N' \exp \left(- \frac{\Delta F^*}{KT} \right) \quad (59)$$

où S^* est l'aire de l'interface germe critique-vapeur (Hollomon et Turnbull, 1953).

La cinétique de la nucléation hétérogène d'une vapeur a été réexaminée par Pound, Simnad et Yang (1954). Ces auteurs ont proposé une expression plus détaillée de N' , densité des molécules adsorbées à la surface du substrat ; ils considèrent que l'addition des molécules sur les germes se produit par diffusion superficielle des molécules adsorbées, plutôt que par captation directe des molécules de vapeur. Ils estiment que dans les cas typiques de nucléation hétérogène, le facteur de l'exponentielle dans l'Eq.(59) est multiplié par un facteur de l'ordre de 10^2 à 10^3 . Pourtant, ils n'ont pas tenu compte de la re-évaporation des molécules du germe. En tenir compte revient à multiplier leur valeur par le facteur de non-équilibre Z qui est de l'ordre de 10^{-2} [cf. Eq.(19)] .

Nous admettons que les molécules adsorbées couvrent une importante fraction de la surface du substrat, ce qui est tout à fait plausible pour une sursaturation modérée de la tension de vapeur. Alors, le facteur de l'exponentielle devient de l'ordre de 10^{24} à 10^{27} selon que l'on néglige le terme proposé par Pound, Simnad et Yang (loc. cit.) ou non. Cependant, la différence de ce facteur par un facteur de 10^3 n'affecte pratiquement pas le seuil de sursaturation calculé pour la sublimation hétérogène de la glace, car la variation du taux de nucléation des cristaux de glace est déterminée seulement par celle de l'exponentielle (cf. Chap. 3).

Par conséquent, nous utiliserons pour le facteur de l'exponentielle la valeur constante de 10^{25} . Cette dernière valeur a été utilisée également par Fletcher (1958), Strickland-Constable (1968).

b) Congélation hétérogène

Dans le cas de la nucléation hétérogène de la glace à partir de l'eau liquide surfondue, l'adsorption des molécules sur le substrat et leur diffusion superficielle ne peuvent être invoquées en tant que processus de croissance des germes. Le seul processus possible de croissance est le suivant : les molécules d'eau liquide entourant les germes traversent l'interface cristal-liquide de façon à s'intégrer à la structure des germes, en acquérant l'énergie d'activation nécessaire à la diffusion sur courte distance (Turnbull et Fisher, 1949).

Turnbull (1950-a), reprenant la méthode qu'il a appliquée pour la nucléation homogène des phases condensées (cf. Chap. 1), a donné pour taux de nucléation hétérogène l'expression :

$$I_{cg}^{hét.} = \frac{N'_s K T}{h} \exp \left(- \frac{\Delta F^* + f}{K T} \right) \quad (60)$$

dans laquelle N'_s est le nombre de molécules par unité d'aire à l'interface eau surfondue-substrat.

Selon cet auteur, le facteur cinétique théorique

$$\frac{N'_s K T}{h} \exp \left(- \frac{f}{K T} \right)$$

est de l'ordre de 10^{24} à 10^{26} . Turnbull (loc. cit.) a également déterminé expérimentalement ce facteur en étudiant les solidifications hétérogènes du mercure ; les valeurs trouvées expérimentalement pour ce facteur ($10^{26,8}$ et $10^{27,4}$) s'accordent avec la valeur prévue théoriquement.

Dans le cas de la glace, en prenant respectivement pour f et N'_s les valeurs de $4 \cdot 10^{-13}$ et 10^{15} (Mc Donald, 1953), nous obtenons un facteur de l'ordre de 10^{24} vers 0°C . Mais, pour des raisons analogues à celles que nous avons évoquées ci-dessus, dans le cas de la sublimation, nous utiliserons pour ce facteur la valeur constante de 10^{25} dans les calculs ci-dessous.

§ 5 - Influence de la dimension des particules glaçogènes sur la nucléation

Krastanov (1941) a essayé d'apprécier théoriquement l'influence de la dimension des particules glaçogènes sur la température de seuil ou sur la sursaturation limite dans les cas particuliers où la valeur de m est 1.

Fletcher (1958) a établi une relation entre le taux de nucléation des cristaux de glace par les particules glaçogènes et leur dimension, dans le cas où le coefficient de nucléation m est compris entre 1 et -1. Nous nous bornons ici à donner l'expression finale obtenue par Fletcher (loc. cit.), pour le taux de nucléation pour une particule glaçogène (le rayon de la particule étant R_p).

Le taux de nucléation pour cette particule a pour expression :

$$I = 4\pi R_p^2 K \exp\left[-\frac{\Delta F}{K} f(m, x)\right] \quad (61)$$

avec

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3(\mu_g - \mu^{ex}) + \epsilon^2 V_m^2} \quad (62)$$

et

$$f(m, x) = \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{1-mx}{g}\right)^3 + x^3 \left\{ 2 - 3\left(\frac{x-m}{g}\right) + \left(\frac{x-m}{g}\right)^3 \right\} + 3mx^2 \left(\frac{x-m}{g} - 1\right) \right] \quad (63)$$

avec $x = R_p/R^*$, $g = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$ et K le coefficient cinétique défini précédemment.

Les expressions relatives à la sublimation ou à la congélation s'obtiennent par un simple changement des indices à partir des relations précédentes.

§ 6 - Condensation de l'eau

Les Eqs.(59) et (61) s'appliquent aussi au cas de la condensation hétérogène, après introduction des termes relatifs à la condensation.

Lorsqu'il s'agit de la condensation hétérogène de l'eau à l'état de vapeur, la quantité m_{cd} peut être déterminée par des expériences indépendantes de la nucléation, parce qu'elle est le cosinus de l'angle de raccordement*. Ce n'est le cas ni de la congélation, ni de la sublimation, les quantités m_{sb} et m_{cg} étant, à ce jour, inconnues (cf. Chap. 3).

Par suite, il nous semble intéressant de rapporter les résultats de la confrontation entre la théorie et l'expérience, pour la condensation.

En étudiant la condensation de l'eau sur des films plus ou moins hydrophobes, préparés sur des surfaces de verre, Twomey (1959) a montré que les sursaturations limites qu'il déterminait expérimentalement étaient très proches des valeurs correspondantes, calculées d'après l'Eq.(59), en utilisant des valeurs de m_{cd} observées et en prenant pour le taux de nucléation $I = 1$ goutte $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$.

Koutsky, Walton et Baer (1965) ont noté un bon accord entre les sursaturations de seuil théoriques et celles déterminées expérimentalement, pour des surfaces cristallines. Mais, pour des surfaces présentant un angle de raccordement nul (c'était le cas de CdS et HgS dans les travaux des auteurs cités), les sursaturations théoriques d'une part, et les sursaturations observées d'autre part, étaient notablement différentes. D'après l'Eq.(59), la condensation devrait se

* L'angle de raccordement de l'eau sur des surfaces cristallines a fait l'objet de peu de mesures jusqu'à présent. Toutefois, certaines valeurs intéressantes sont rapportées par Head (1961-b), Koutsky et al. (1965), etc...

produire sur les surfaces à angle de raccordement nul pour la saturation ou pour une très faible sursaturation par rapport à l'eau. Au contraire, les sursaturations limites qui étaient observées étaient de l'ordre de 400 % par rapport à l'eau. Cependant, ce point singulier mis à part, l'accord observé était satisfaisant.

A notre connaissance, il ne semble pas qu'il y ait eu d'autres publications sur la vérification expérimentale de l'Eq.(59), pour la condensation hétérogène.

CHAPITRE III : RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS DE NUCLÉATION : CONSÉQUENCES THÉORIQUES

§ 1 - Théorie de la nucléation hétérogène et des nucléations hétérogènes de la glace

Plusieurs travaux portant sur la formation, épitaxique ou non, de films minces métalliques sont venus confirmer expérimentalement, bien que de façon indirecte la théorie de la nucléation hétérogène ; les relations fonctionnelles auxquelles conduit la théorie cinétique semblent donc bien s'appliquer, même si l'utilisation de la notion macroscopique de tension superficielle se révèle erronée.

Toutefois, il semble que l'étude de la nucléation hétérogène de la glace et de l'action des noyaux glaçogènes soit à aborder d'une façon quelque peu différente de celle de la formation de films minces de métaux. Par suite, il n'est pas inutile de dégager clairement les traits propres à la formation hétérogène de cristaux de glace par les noyaux glaçogènes.

Les expériences sur l'épitaxie portent généralement sur la mise en évidence de ce phénomène entre deux métaux ou deux minéraux quelconques et leurs orientations respectives : Van der Merwe (1949) et Seifert (1953) en ont rassemblé les divers résultats expérimentaux et théoriques. Dans une publication plus récente, Van der Merwe (1967) mentionne spécialement les observations expérimentales relatives aux dislocations d'interface.

Quant à la formation de films métalliques minces, l'étude en est faite en général avec des sursaturations très élevées, pour lesquelles la nucléation non orientée se produit plus facilement que la nucléation orientée. Les sursaturations ainsi atteintes

sont nettement supérieures à la sursaturation minimale permettant la nucléation. Il semble donc que la sursaturation minimale nécessaire à la nucléation d'un corps en fonction de la nature du substrat n'a été étudiée que rarement.

Cependant, c'est ce dernier problème qui intéresse au premier chef les physiciens de l'atmosphère, étant donné que dans leurs travaux la glace est le seul corps dont ils aient à étudier la formation sur divers substrats glaçogènes et que les sursaturations restent faibles dans l'atmosphère.

C'est le texte suivant de Strickland-Constable (1968) [relatif à l'expérience de Bryant et al. (1959) sur la nucléation de la glace] qui nous semble faire ressortir le plus nettement ce problème.

Selon cet auteur donc "it would be interesting to know whether epitaxy favours deposition or not ; does heterogeneous nucleation occurs more readily on substrates on wich orientation occurs than one on wich it does not ? Evidence from works on the production of metal films appears to suggest that non oriented films are obtained more easily than oriented. This may be evidence that epitaxy is not a requisite for nucleation, but it must also be remembered that experiments on the deposition of metal films are usually carried out at very high supersaturations... Bryant et al. (1959) have considered the nucleating ability of inorganic substances for the formation of ice in relation to epitaxy... The conclusion suggested by this work on ice is therefore to the effect that nucleating ability and epitaxy are closely connected. However, the total available evidence on this subject appears to be slight, and the nature of relation between epitaxy and nucleating ability must remain at present an open question".

C'est précisément à cette relation entre l'épithaxie et le pouvoir de nucléation, autrement dit, entre l'épithaxie et l'activité glaçogène que s'intéressent les physiciens de l'atmosphère, depuis

la découverte de l'iodure d'argent en tant qu'agent glaçogène. Des travaux autres que celui de Bryant et al. auquel se réfère Strickland-Constable ont également montré que la formation épitaxiale de cristaux de glace sur des substrats glaçogènes est la règle générale pour les conditions limites (température et sursaturation). En particulier, selon la nature du substrat, la température de seuil, qui caractérise en quelque sorte l'activité glaçogène du substrat peut varier de 20°C (cf. Introduction).

Un autre problème propre à la glace est l'étude du processus même de sa nucléation que nous avons déjà évoquée dans l'Introduction. En ce qui concerne les films métalliques, ce problème est relativement simple, étant donné que, pour les conditions expérimentales réalisées, seul le dépôt de cristaux métalliques directement à partir de la phase vapeur intervient (ce dépôt correspond à notre sublimation).

Dans le cas de la glace, pour une valeur donnée de la sursaturation (ou de la surfusion), l'Eq.(59) ou (60) permet de calculer le taux de nucléation relatif aux différents changements de phase si l'on connaît les coefficients de nucléation correspondants. Par conséquent, si ces taux de nucléation peuvent être déterminés théoriquement dans des conditions de sursaturation données, les problèmes ci-dessus seront résolus en comparant les taux de nucléation calculés pour chaque transformation. Mais, comme nous l'avons remarqué, ceci n'est pas possible parce que l'expérience ne donne pas directement les coefficients de congélation et de sublimation.

§ 2 - Coefficients de nucléation, de condensation, de sublimation et de congélation

L'énergie libre de formation des germes sur un substrat quelconque est fonction du coefficient de nucléation du substrat

que l'on a défini précédemment. Pour les trois changements de phase qui nous intéressent ici, à savoir la condensation, la sublimation et la congélation, ces coefficients sont donnés par les expressions suivantes :

$$m_{cd} = \frac{\sigma_{vs} - \sigma_{es}}{\sigma_{ve}} \quad (64)$$

$$m_{sb} = \frac{\sigma_{vs} - \sigma_{gs}}{\sigma_{vg}} \quad (65)$$

$$m_{cg} = \frac{\sigma_{es} - \sigma_{gs}}{\sigma_{eg}} \quad (66)$$

où les σ sont les tensions interfaciales, les indices v, e, g et s sont relatifs, respectivement, à la vapeur, au liquide, à la glace et au substrat.

La tension interfaciale à l'interface vapeur-substrat dépend du nombre de molécules d'eau adsorbées sur le substrat et de leur mobilité, donc elle dépend de la température et de la tension de la vapeur d'eau (cf. Herring, 1953). D'autre part, la tension interfaciale à interface eau-substrat varie également en général avec la température. Pour une température et une tension de vapeur constantes données, les termes σ_{vs} de l'Eq.(64) et σ_{vs} dans l'Eq.(65) peuvent être considérés comme étant égaux ; il en est de même pour σ_{es} dans l'Eq.(64) et σ_{es} dans l'Eq.(66).

Quant à la tension interfaciale à l'interface glace-substrat, elle dépend de la déformation des germes [cf. Eq(52)] : lorsque la déformation est uniforme, sa valeur est telle que l'énergie libre des germes est minimale. L'Eq.(56) (qui relie la déformation des germes de glace au désaccord réticulaire entre la

glace et le substrat) indique que la déformation est aussi fonction de la différence des potentiels chimiques : $\mu^v - \mu_\infty^g$ ou encore $\mu_\infty^e - \mu_\infty^g$.

On peut imaginer que la déformation des germes de glace est différente pour les germes formés par sublimation et pour les germes formés par congélation : en effet dans la congélation, les germes sont entourés par des molécules d'eau en phase liquide qui exercent sur eux des forces ; cet effet n'existe pas dans le cas de germes formés directement à partir de la vapeur.

Mais étant donné le peu de connaissances que nous avons sur la déformation des germes, nous supposons ici que celle-ci est déterminée uniquement par les réseaux réticulaires de la glace et du substrat [Van der Merwe (1967), Fletcher (1963)], qu'elle est constante pour un substrat donné et qu'elle a même valeur pour la sublimation et pour la congélation. De cette hypothèse résulte l'égalité des tensions interfaciales glace-substrat figurant dans les Eqs.(65) et (66).

Nous pouvons dès lors éliminer σ_{vs} , σ_{gs} et σ_{es} entre les Eqs.(64), (65) et (66). Nous obtenons la relation suivante fondamentale pour tout notre travail :

$$m_{sb} = \frac{m_{cd}\sigma_{ve} + m_{cg}\sigma_{eg}}{\sigma_{vg}} \quad (67)$$

dans laquelle σ_{ve} , σ_{eg} et σ_{vg} représentent les tensions interfaciales aux interfaces respectifs vapeur-eau, eau-glace, et vapeur-glace (Isaka, 1965).

Les tensions interfaciales citées ci-dessus sont déterminées soit par mesure directe (σ_{ve}) (Hacker, 1951), soit à partir des températures de nucléation homogène (σ_{eg} et σ_{vg}) [Jacobi (1955), Roulleau (1957), Turnbull (1952), etc...] soit par

calcul théorique approché (pour σ_{vg}) [McDonald (1953), de Reuck (1957)]. Dufour et Defay (1963) ont publié une excellente mise au point sur ce sujet. Par la suite, nous utiliserons les tensions interfaciales données par ces auteurs.

L'Eq.(67) indique que pour un substrat donné, les trois coefficients de nucléation m_{cd} , m_{cg} , m_{sb} ne sont pas indépendants. Par conséquent, lorsque m_{cd} et m_{cg} sont connus pour un substrat, on peut calculer la valeur de m_{sb} pour ce même substrat, indépendamment de toute connaissance du phénomène de sublimation.

Ceci est important car il est difficile de préciser expérimentalement si la nucléation hétérogène de la glace s'est effectuée par sublimation. On ne peut jamais exclure a priori la congélation de l'eau condensée par capillarité sur le substrat, et ceci, même en présence d'une sous-saturation par rapport à l'eau.

Par contre, la congélation de l'eau sur un substrat s'observe facilement et la température à laquelle se produit la congélation peut être déterminée expérimentalement sans difficulté. C'est cette température de seuil de congélation que nous allons utiliser pour déterminer le coefficient de congélation m_{cg} du substrat. Ceci nous permettra ensuite d'évaluer au moyen de l'Eq. (67) le coefficient de sublimation m_{sb} pour ce substrat et de prévoir les conditions effectives (température et humidité) de sublimation.

§ 3- Détermination du coefficient de congélation m_{cg}

Le taux de nucléation pour la congélation est donné par l'Eq.(60). Pour expliciter la relation entre le taux de nucléation

et la température, nous devons exprimer la différence des potentiels chimiques ($\mu_{\infty}^g - \mu_{\infty}^e$) de l'Eq.(60) en fonction de la température.

D'après Mason (1957) et Mc Donald (1953), cette différence est donnée par

$$\mu_{\infty}^g - \mu_{\infty}^e = \overline{L}_f^{eg} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad (68)$$

où T et T_0 désignent respectivement la température réelle (en °K) et la température d'équilibre entre l'eau et la glace sous la pression P . $\overline{L}_f^{eg}$ est une valeur moyenne de la chaleur latente de fusion de la glace entre T et T_0 : nous nous contenterons ici de prendre la chaleur latente de fusion de la glace à 0°C, sous la pression de l'atmosphère. L'erreur introduite par cette hypothèse simplificatrice est négligeable tant que la température de congélation est supérieure à - 20°C. Toutefois, lorsque la température de congélation est proche de - 40°C (température à laquelle se produit la congélation homogène de l'eau pure), il faut tenir compte de la variation de la chaleur latente de fusion avec la température (Dufour et Defay, 1963, p.144).

La différence des potentiels chimiques intervenant dans l'Eq.(68) peut encore s'écrire :

$$\mu_{\infty}^g - \mu_{\infty}^e = -RT \ln\left(\frac{P(T)_{\text{eau}}}{P(T)_{\text{glace}}}\right) \quad (69)$$

où $P(T)_{\text{eau}}$ et $P(T)_{\text{glace}}$ sont les tensions de vapeur d'eau saturantes respectivement par rapport à une surface plane d'eau et à une surface plane de glace, à $T^\circ\text{K}$.

Dans la théorie de la nucléation, on se fixe habituellement une valeur du taux de nucléation égale à 1 germe $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$: ce choix arbitraire semble raisonnable pour les conditions limites de la nucléation. En effet, une forte variation du taux de

nucléation n'entraîne qu'une faible variation de la température de congélation [cf. Volmer (1939), Turnbull (1956)] *

Cette hypothèse, jointe aux Eqs.(68) et (60) permet d'obtenir la relation suivante entre la température de congélation T_{cg} , le coefficient de congélation m_{cg} et la déformation $\mathcal{E}$:

$$(1-m_{cg})^2 (2+m_{cg}) = AKT \frac{\left[\frac{e_g}{f} \ln \left(\frac{T_{cg}}{T_0} \right) + C \mathcal{E}^2 V_m^c \right]^2}{\sigma_{eg}^3 V_m^c} \quad (70)$$

où k est la constante de Boltzmann, A et C des constantes égales respectivement à $(75/4 M)$ et $1,7 \cdot 10^{11} \text{ ergs cm}^{-3}$.

Pour obtenir l'Eq.(69), nous avons supposé que le facteur cinétique est constant et égal à $10^{25} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ (valeur utilisée généralement) [Fletcher (1958), Strickland-Constable (1963)]. Or, ce facteur est fonction de la température. Mais la variation du taux de nucléation avec la température dépend essentiellement du terme exponentiel de l'Eq.(60). Par conséquent, l'hypothèse de la constance du facteur cinétique n'influence que très peu le résultat final.

La Fig.7 schématise la relation entre la température de congélation (portée en ordonnées) et le coefficient de congélation (porté en abscisses), la déformation intervenant comme paramètre.

* Dans certaines expériences de formation de films métalliques, le taux de nucléation se détermine expérimentalement. Par contre, quand il s'agit de déterminer le taux de nucléation hétérogène de la glace, les propriétés mêmes de celle-ci ne permettent pas l'emploi des méthodes utilisées pour les films minces métalliques.

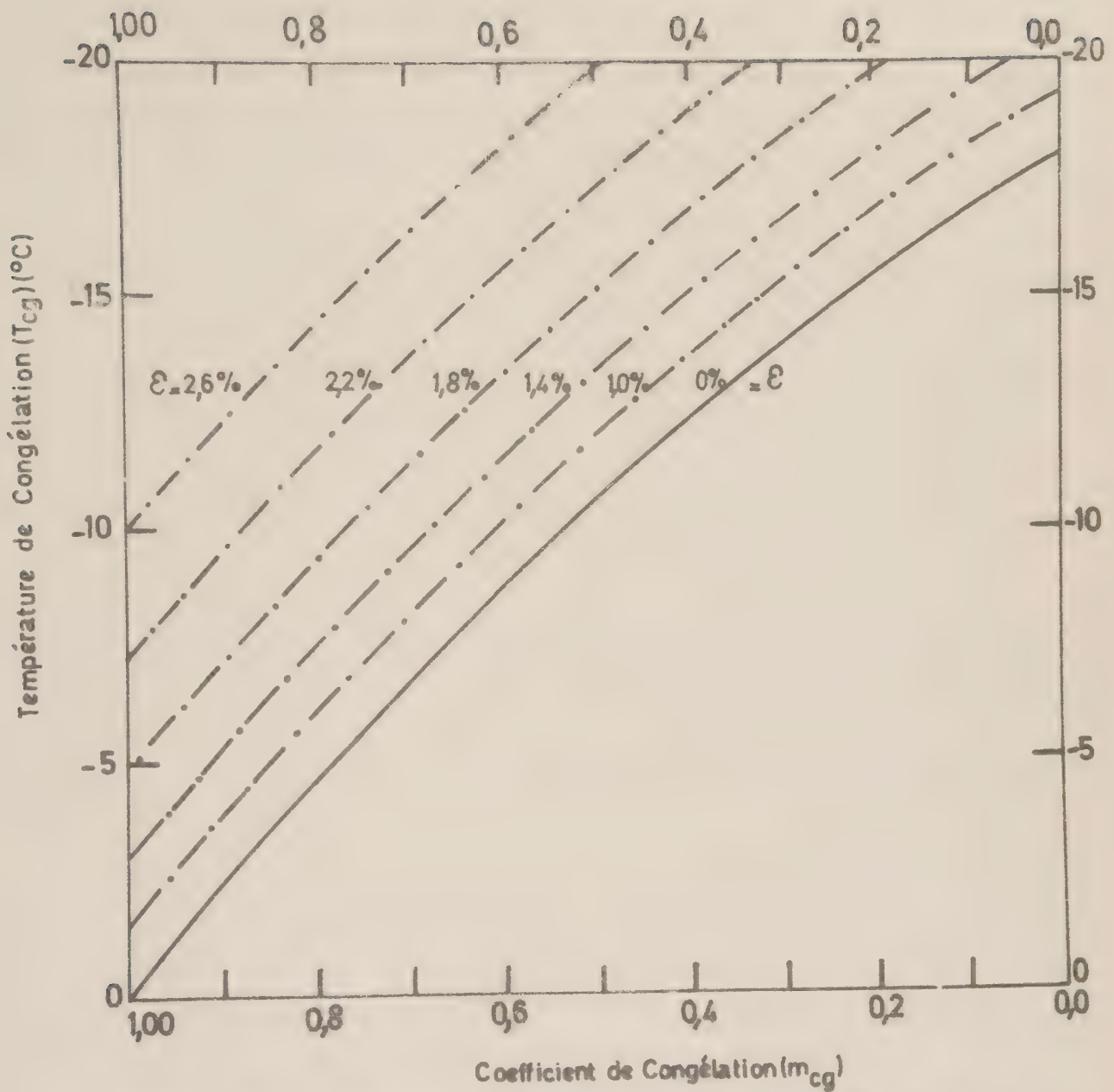


Fig.7 - Relation entre la température de congélation (T_{cg}) et le coefficient de congélation (m_{cg}) pour des substrats plans

Cette figure révèle que la température de congélation sur des substrats plans caractérisés par le même coefficient m_{cg} décroît lorsque croît la déformation des germes créés sur ces substrats. De même, la température de congélation décroît avec le coefficient de congélation m_{cg} , lorsque la congélation s'effectue sur des substrats caractérisés par la même déformation $\mathcal{E}$.

On peut considérer en première approximation que la courbe liant la température de congélation au coefficient de congélation pour une déformation quelconque $\mathcal{E}$, s'obtient à partir de la courbe correspondante, mais relative à une déformation nulle ($\mathcal{E} = 0$) par une translation $\Delta T(\mathcal{E})$, parallèle à l'axe des ordonnées. Ainsi l'état de surfusion nécessaire à la congélation de l'eau par nucléation hétérogène s'exprimerait par la somme :

$$\Delta T_{cg}(m_{cg}, \mathcal{E}) = \Delta T(m_{cg}) + \Delta T(\mathcal{E})$$

où $\Delta T(m_{cg})$ et $\Delta T(\mathcal{E})$ désignent respectivement les contributions du facteur de congélation m_{cg} et de la déformation $\mathcal{E}$ pour réaliser la surfusion nécessaire à la congélation hétérogène (Turnbull et Vonnegut, 1952).

Lorsque la température de congélation sur un substrat a pu être déterminée expérimentalement, la Fig. 6 permet de connaître le coefficient de congélation de ce substrat. Mais, la déformation des germes de glace ainsi formés n'étant pas connue, on ne peut déterminer, en fait, que la relation entre le coefficient de congélation et la déformation ; la déformation peut varier de zéro (cas de la nucléation non-cohérente) à δ (cas de la nucléation cohérente) si la condition

$$L_f^{eg} \ln\left(\frac{T_{cg}}{T_0}\right) + C \delta^2 V_m^c < 0$$

est satisfaite ;

sinon jusqu'à ε^* pour laquelle

$$\overline{L}_f^{\text{eg}} \ln\left(\frac{T_{\text{cg}}}{T_0}\right) + C \varepsilon^{*2} V_m^c = 0$$

Ces relations relatives à la déformation résultent à partir des Eqs.(55) et (68), du fait qu'un rayon de germe est ici positif.

Nous verrons plus tard (Chapitre IV) que l'incertitude due à la déformation n'affecte, heureusement, que peu la confirmation des résultats théoriques par l'expérience.

§ 4 - Seuil de sursaturation pour la sublimation

Le taux de nucléation relatif à la formation, par sublimation, de cristaux de glace sur un substrat dépend de la température et de la sursaturation par rapport à la glace. Pour un substrat et pour une température donnés, nous verrons qu'il existe une certaine sursaturation minimale nécessaire à la formation de cristaux de glace par sublimation. C'est cette sursaturation minimale que nous désignerons par l'expression "sursaturation-limite de sublimation" : elle est fonction de la température.

Dans le cas de la sublimation, la différence des potentiels chimiques intervenant dans l'Eq.(68) peut s'écrire :

$$\mu^v - \mu_\infty^g = RT \ln\left(\frac{P^v}{P(T)_{\text{glace}}}\right) \quad (71)$$

où P^v et $P_g(T)$ sont respectivement les tensions de vapeur d'eau régnant dans l'air et la tension de vapeur d'eau saturante par rapport à une surface plane de glace, à $T^\circ\text{K}$.

Pour fixer les idées, nous admettrons que la valeur de 1 germe $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$ est un taux de nucléation valable pour apprécier des conditions limites de nucléation :

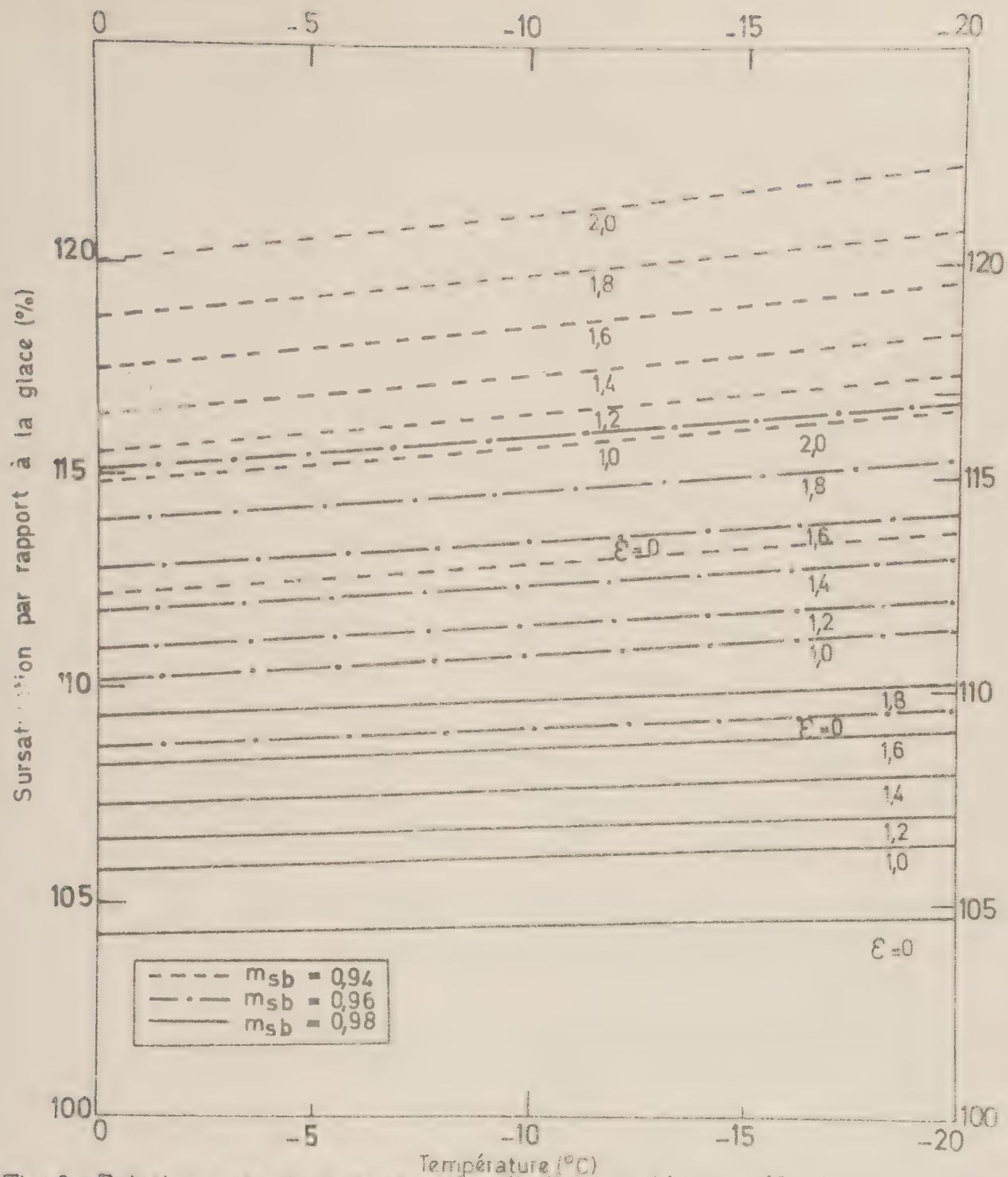


Fig. 8 - Relation entre la sursaturation limite de sublimation (S_{sb}) et le coefficient de sublimation (m_{sb}) en fonction de la déformation du germe (ϵ) et de la température (T)

Un calcul analogue à celui que nous avons fait pour la congélation (§ 3) montre que pour un tel taux de nucléation nous avons la relation :

$$(1 - m_{sb})^2 (2 + m_{sb}) = \Delta K T \frac{(-RT \ln S_{sb} + C \varepsilon^2 V_m^c)^2}{\sigma_{vg}^3 V_m^c} \text{ avec } S_{sb} = \frac{P^v}{P(T)_{\text{glace}}} \quad (72)$$

dans laquelle S_{sb} désigne la sursaturation limite de sublimation.

Cette relation a été utilisée pour calculer la sursaturation limite en fonction de la température, pour certaines valeurs de la déformation ($\varepsilon = 0, 0,1, 1,2, 1,4, 1,6, 1,8, \text{ et } 2,0$) et du coefficient de sublimation ($m_{sb} = 0,98, 0,96, 0,94$). Les résultats sont indiqués sur la figure 8 dans laquelle la température est portée en abscisses et la sursaturation par rapport à la glace en ordonnées.

Chaque substrat étant bien caractérisé par son coefficient de sublimation et sa déformation, les cristaux de glace vont se former dès que la sursaturation par rapport à la glace sera supérieure à la sursaturation-seuil de sublimation :

Cette dernière croît lorsque le coefficient de sublimation décroît ou que la déformation des germes croît.

La sursaturation limite de condensation pourrait être définie de manière analogue, en fonction du coefficient de condensation.

§ 5 - Relation entre la condensation, la sublimation et la congélation

Pour obtenir les résultats schématisés dans les Figs. 7 et 8, nous avons supposé, dans un premier stade, que pour un substrat donné, les trois coefficients (m_{cd} , m_{cg} et m_{sb}) et la

déformation (ϵ) sont indépendants. Mais en fait, les coefficients sont liés par l'Eq.(67) et d'autre part, pour une température de congélation donnée, le coefficient de congélation est fonction de la déformation.

Avant de procéder à l'application de ces relations à la nucléation des cristaux sur divers substrats glaçogènes (iodure d'argent, covellite, etc...) nous allons d'abord essayer de dégager les conséquences immédiates qu'implique la relation (67) dans la théorie de la nucléation hétérogène des cristaux de glace.

Par exemple, appliquons cette relation au cas d'un substrat caractérisé par une température de congélation de -5°C , par un coefficient de condensation de 0,99 et par une déformation du germe de 0 %.

Nous obtenons alors :

$$m_{cg} = 0,7851 \text{ (cf. Fig.7),}$$

et :

$$m_{sb} = 0,9479 \text{ (cf. Eq.(67)).}$$

Les sursaturations limites de condensation et de sublimation sont calculées respectivement à partir de $m_{cd} = 0,99$ et $m_{sb} = 0,9479$. Les résultats sont portés sur la Figure 9 (température en abscisses et sursaturation par rapport à la glace en ordonnées).

La courbe ECFG représente la variation avec la température de la sursaturation limite de sublimation (S_{sb}) ; pour les sursaturations par rapport à la glace supérieures à ce seuil,

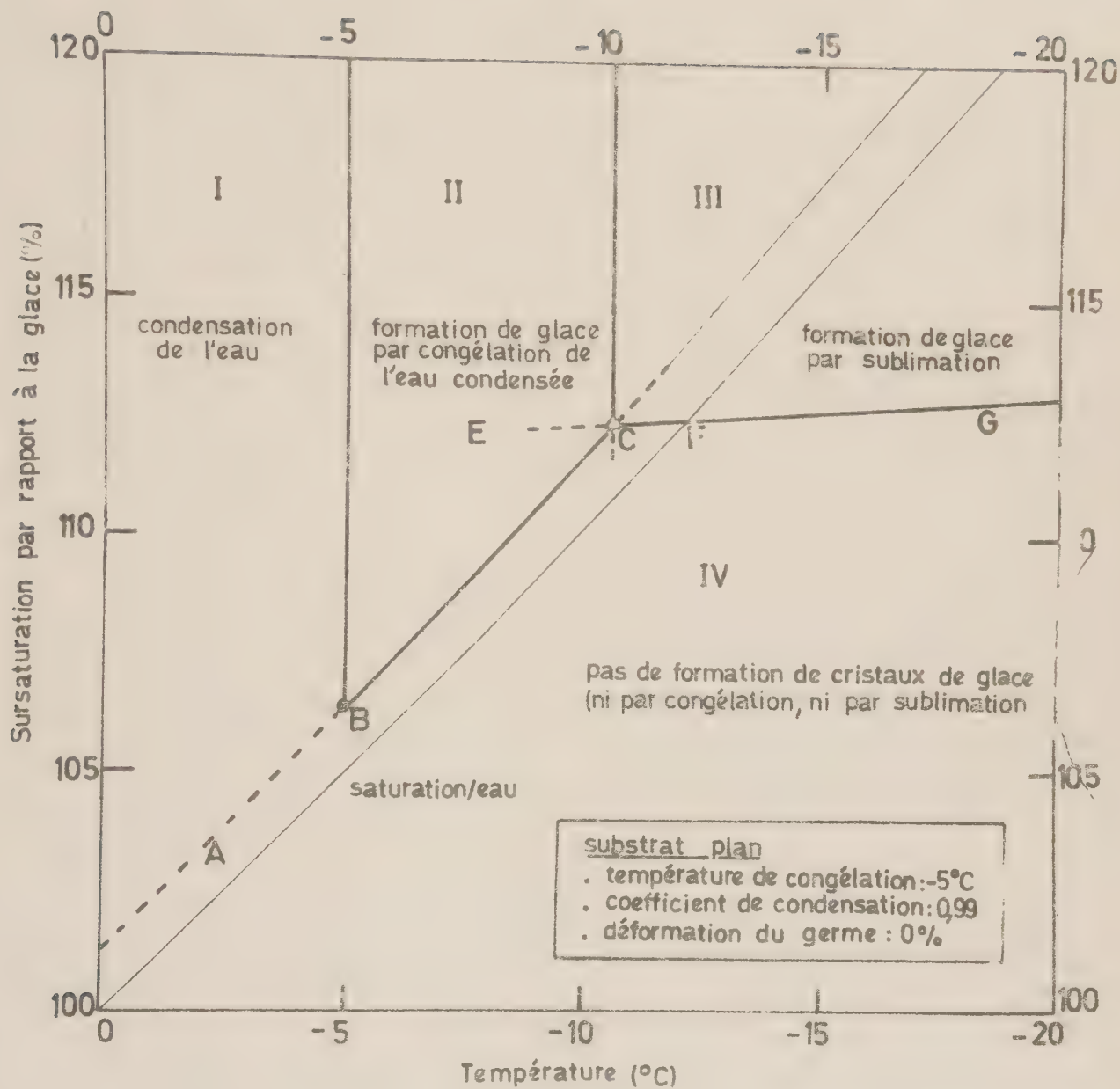


Fig.9 - Seuils de formation des cristaux de glace

il y a formation par sublimation de cristaux de glace, par sublimation avec un taux de nucléation supérieur à 1 germe $\text{cm}^{-2}\text{sec}^{-1}$.

Sont également représentées les courbes, en fonction de la température :

- la sursaturation-seuil de condensation (courbe ABCD)
- le rapport entre les tensions de vapeur saturante par rapport à l'eau et par rapport à la glace (courbe saturation/eau).

Dire que la température de congélation du substrat est -5°C , signifie que l'eau condensée dès la sursaturation limite de la condensation se congèle par action du substrat lorsque la température est inférieure à -5°C .

Par conséquent, pour une humidité égale ou supérieure à ce seuil de condensation et pour une température inférieure à -5°C , la formation de cristaux de glace s'effectue par le processus "condensation-congélation". Lorsque la température est supérieure à -5°C , seule se produit la condensation de l'eau, sans apparition de cristaux de glace.

La formation de cristaux de glace par sublimation est possible pour une humidité supérieure à la sursaturation limite de sublimation (courbe ECFG).

Les deux courbes de sursaturation limite se coupent en un point (C) ; en ce point, le taux de nucléation a même valeur pour la condensation et pour la sublimation.

Lorsque la température est supérieure à la température correspondant au point (C) (T_{sb} = température limite de sublimation = $-10,6^{\circ}\text{C}$ dans l'exemple choisi), la sursaturation limite de sublimation est supérieure à la sursaturation limite de condensation. Par conséquent, pour $T > T_{sb}$, on peut penser que la condensation de l'eau se produit avant la sublimation de la glace, et qu'en suite, l'eau ainsi condensée va se congeler si la température est restée inférieure à -5°C .

Par contre, pour une température inférieure à T_{sb} ($-10,6^{\circ}\text{C}$ ici), une humidité supérieure à la sursaturation limite de sublimation est nécessaire à la condensation de l'eau. Par conséquent pour $T < T_{sb}$ on peut penser que les cristaux de glace vont se former par sublimation hétérogène, avant que n'intervienne la condensation.

Ainsi, la courbe BCPG représente les conditions limites requises pour la formation de cristaux de glace sur le substrat glaçogène pris comme exemple :

- la partie BC correspond à la formation de cristaux de glace selon le processus "condensation-congélation" ;
- la partie CFG correspond, elle, à la formation de cristaux de glace par sublimation.

En résumé, on peut diviser le plan de la Fig.9 en quatre zones distinctes I, II, III et IV :

- 1) Dans la zone I ($T > T_{cg}$ et $S \gg S_{cd}$), n'intervient que la condensation de l'eau. La formation de cristaux de glace par sublimation serait possible à condition de réaliser une humidité égale ou supérieure à la sursaturation-seuil de sublimation, sans provoquer toutefois la condensation de l'eau. Ceci est fort improbable.
- 2) Dans la zone II ($T_{cg} \gg T \gg T_{sb}$ et $S \gg S_{cd}$), les cristaux de glace se forment par "condensation-congélation" ; l'eau condensée, à une humidité supérieure au seuil de condensation, va se congeler, la température étant inférieure à la température de congélation.
- 3) Dans la zone III ($T_{sb} \gg T$ et $S \gg S_{sb}$), les cristaux de glace vont se former par sublimation.
- 4) Dans la zone IV ($S < S_{cd}$ si $T > T_{sb}$ et $S < S_{sb}$ si $T < T_s$), il n'y a ni condensation de l'eau, ni formation de cristaux de glace sur les substrats plans (en effet, nous ne considérons pas ici l'occurrence de la condensation capillaire de l'eau, étant donné que la surface des substrats est supposée parfaitement plane).

Ces conditions limites, théoriquement déterminées, qualitativement du moins, s'accordent parfaitement avec les résultats expérimentaux de Bryant et al. (1959) déjà cités dans la première partie (Introduction).

Ces résultats théoriques ne permettent plus de ne prendre en considération qu'un seul processus de formation des cristaux de glace (tel que la sublimation, par exemple). Ce sont les conditions mêmes dans lesquelles apparaissent les cristaux, qui déterminent le processus de leur formation.

D'autre part, ces résultats font bien ressortir le fait que la température de seuil, qui représente et caractérise en quelque sorte l'action glaçogène d'un corps, ne peut déterminer totalement et à elle seule cette action ; celle-ci ne peut être définie complètement que par les connaissances de la déformation $\mathcal{E}$ et de deux des trois coefficients de nucléation m_{cd} , m_{sb} et m_{cg} .

Le problème que nous proposons d'aborder maintenant est l'étude de la variation de la sursaturation limite de sublimation et des conditions de congélation avec les paramètres T_{cg} , m_{cd} et $\mathcal{E}$, qui caractérisent, eux, l'activité glaçogène des substrats.

Pour commencer, fixons deux de ces paramètres et ne faisons varier que le troisième. Les résultats sont portés dans les Fig. 10, 11 et 12.

La Fig. 10 représente la variation de la sursaturation limite de formation hétérogène des cristaux de glace, en fonction de la température, lorsque le paramètre "coefficient de condensation" prend les valeurs suivantes : 1,00, 0,99, 0,98, 0,97 et 0,96 (on a fixé $T_{cg} = -5^{\circ}\text{C}$ et $\mathcal{E} = 0\%$).

On constate que dans l'intervalle de température compris entre la température de congélation (-5°C) et la température correspondant au point d'intersection de deux courbes de sursaturation limite, la sursaturation qu'il est nécessaire de réaliser pour que l'eau se condense est toujours inférieure à la sursaturation limite de la sublimation, quelle que soit la valeur de m_{cd} ; il en résulte que dans cet intervalle de température, c'est toujours le phénomène de condensation-congélation qui provoque la

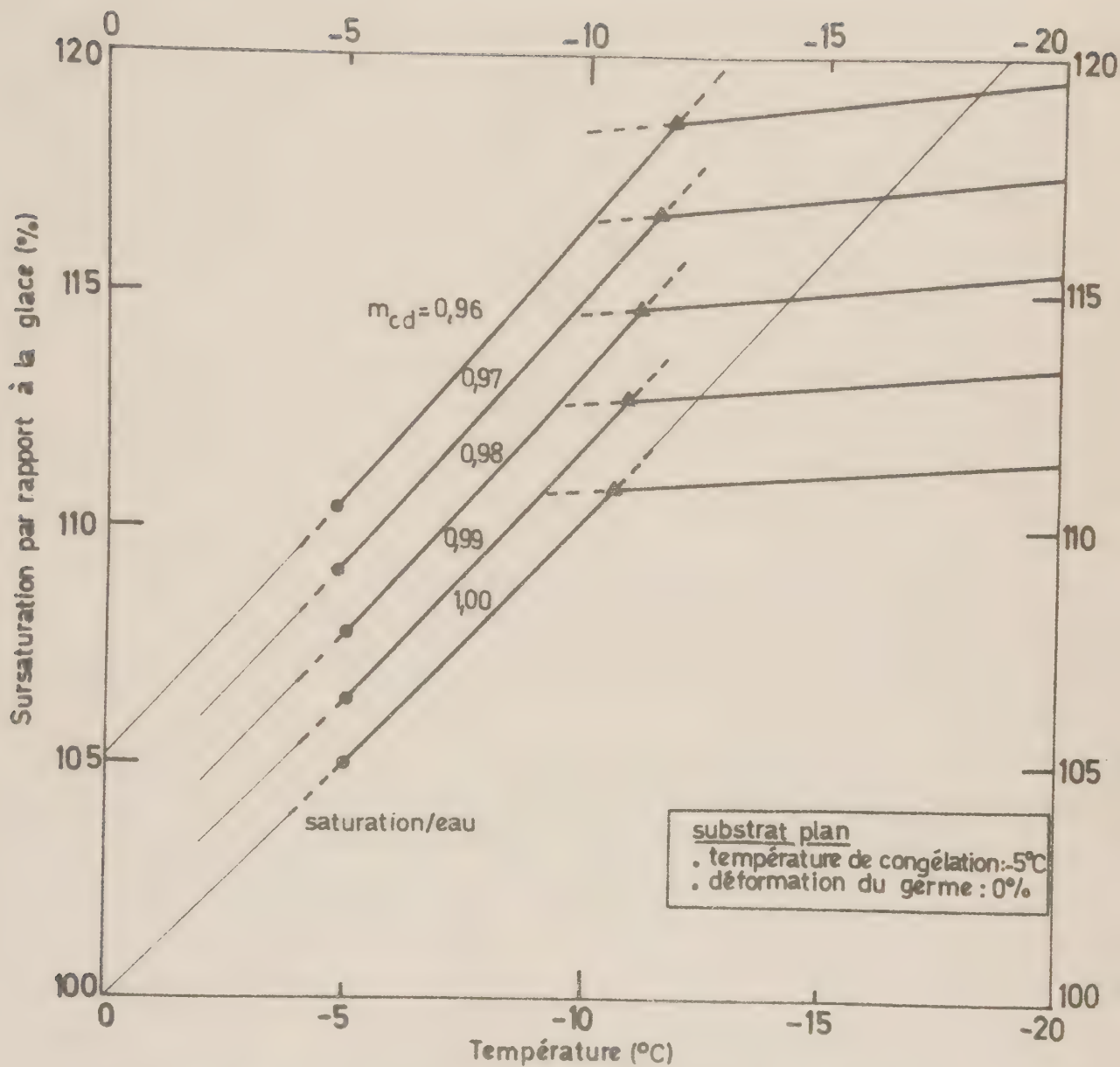


Fig.10 - Variation des sursaturations limites de sublimation et de condensation en fonction du coefficient de condensation

formation de cristaux de glace. Par contre, au-dessous de la température correspondant au point d'intersection, il y a sublimation des cristaux de glace pour une sursaturation par rapport à la glace qui croît légèrement quand la température décroît.

Enfin, la sublimation ou la condensation-congélation conduisent à la formation de cristaux de glace pour une sursaturation par rapport à la glace d'autant plus élevée que le coefficient de condensation du substrat est plus faible, ce qui n'est pas évident a priori pour la sublimation.

La Fig. 11 représente la variation de la sursaturation limite de formation des cristaux de glace avec la température de congélation. Les courbes sont tracées pour $T_{cg} = -2^{\circ}\text{C}$, -3°C , -4°C , -5°C , -6°C et -7°C .

La sursaturation limite de sublimation croît quand décroît la température de congélation. Le seuil de condensation ne varie pas, car le coefficient de condensation est constant.

Là encore, nous constatons que la formation de cristaux de glace est due au processus "condensation-congélation" entre T_{cg} et T_{sb} (T_{sb} = température du point d'intersection des deux courbes de sursaturation-limite) : la sublimation devient possible au-dessous de la température T_{sb} .

Dans la Fig. 12, on a porté les sursaturations limite de sublimation en fonction des valeurs suivantes de la déformation du germe : 0 %, 1,0 %, 1,2 %, 1,4 %, 1,6 %, 1,81 % (on s'est fixé $T_{cg} = -5^{\circ}\text{C}$ et $m_{cd} = 0,99$).

La sursaturation limite décroît lorsque la déformation du germe croît, tant que la déformation critique permise par la

température de congélation choisie n'est pas atteinte. Les conditions qui déterminent la déformation critique ont été précédemment décrites (cf § 3).

Dès que cette déformation maximale critique est atteinte, la température de congélation devient égale à la température au-dessous de laquelle il y a formation de cristaux de glace par sublimation : la température de congélation est égale à la température limite de sublimation. Alors seulement à cette condition, n'interviendra que le processus de sublimation, car la température de congélation (T_{cg}) est égale à la température limite de sublimation (T_{sb}).

De la Fig. 12, ressort clairement une conséquence de l'Eq. (67) :

- Si l'on suppose que m_{sb} et $\mathcal{E}$ sont indépendants (cas de la Fig. 8), alors, la sursaturation limite de sublimation croît avec la déformation, à m_{sb} constant.
- Si l'on détermine le coefficient de sublimation, m_{sb} , à partir de l'Eq. (67) (cas de la Fig. 12), l'augmentation de la déformation du germe entraîne la décroissance de la sursaturation limite de sublimation à T constante ; ceci se produit par suite des relations entre les coefficients de nucléation et la déformation du germe établies ci-dessus.

Il faut noter que les deux résultats ne sont pas opposés.

§ 6 - Effet de la dimension des noyaux glaçogènes

Etudions maintenant la variation des conditions limites de formation des cristaux de glace avec la taille des noyaux glaçogènes, pour une substance glaçogène donnée. Le calcul a été effectué à partir de l'Eq. (61), pour une substance caractérisée par sa température de congélation, son coefficient de condensation et la déformation de ses germes :

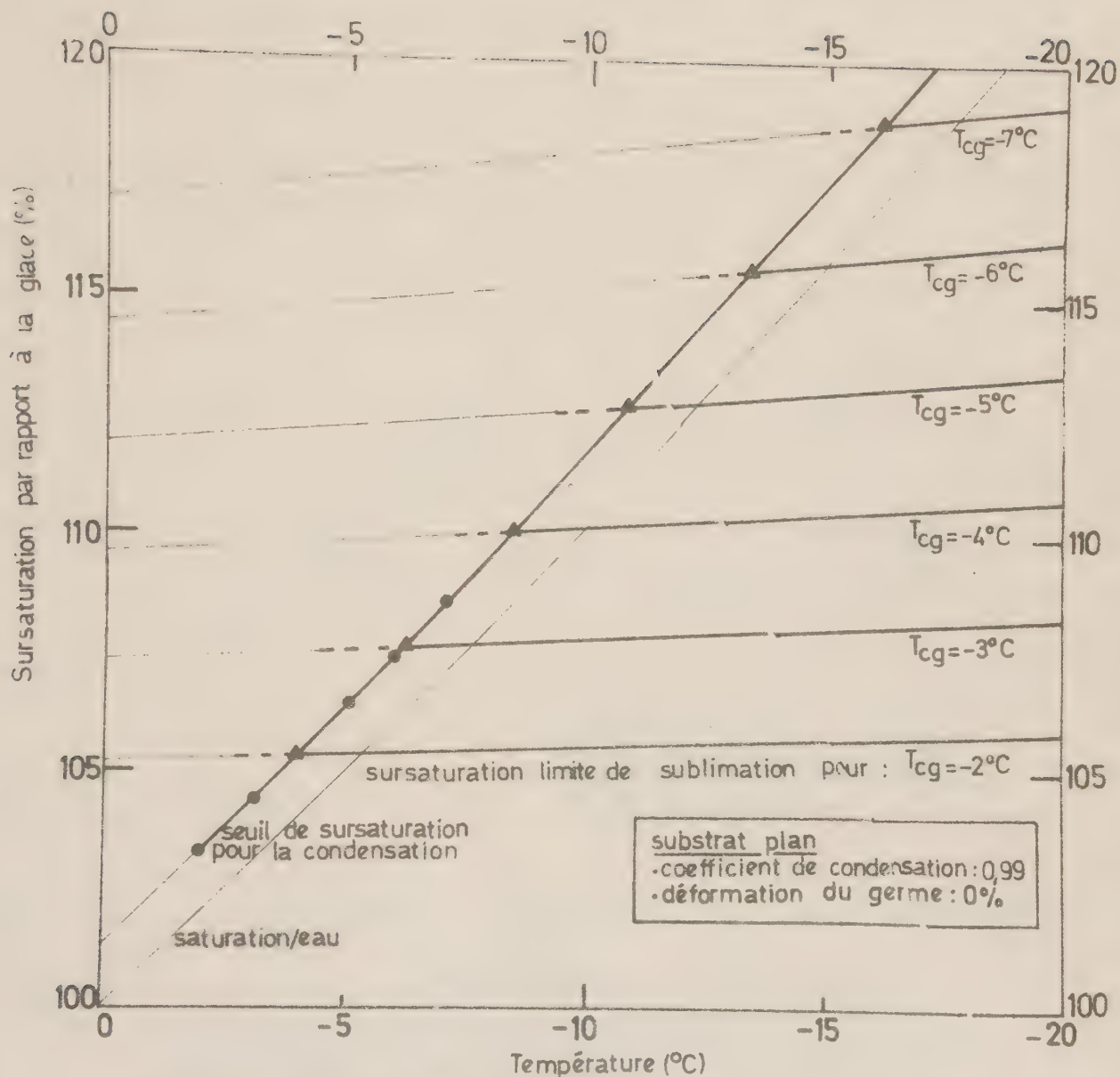


Fig.11 - Variation de la sursaturation limite de sublimation en fonction de la température de congélation

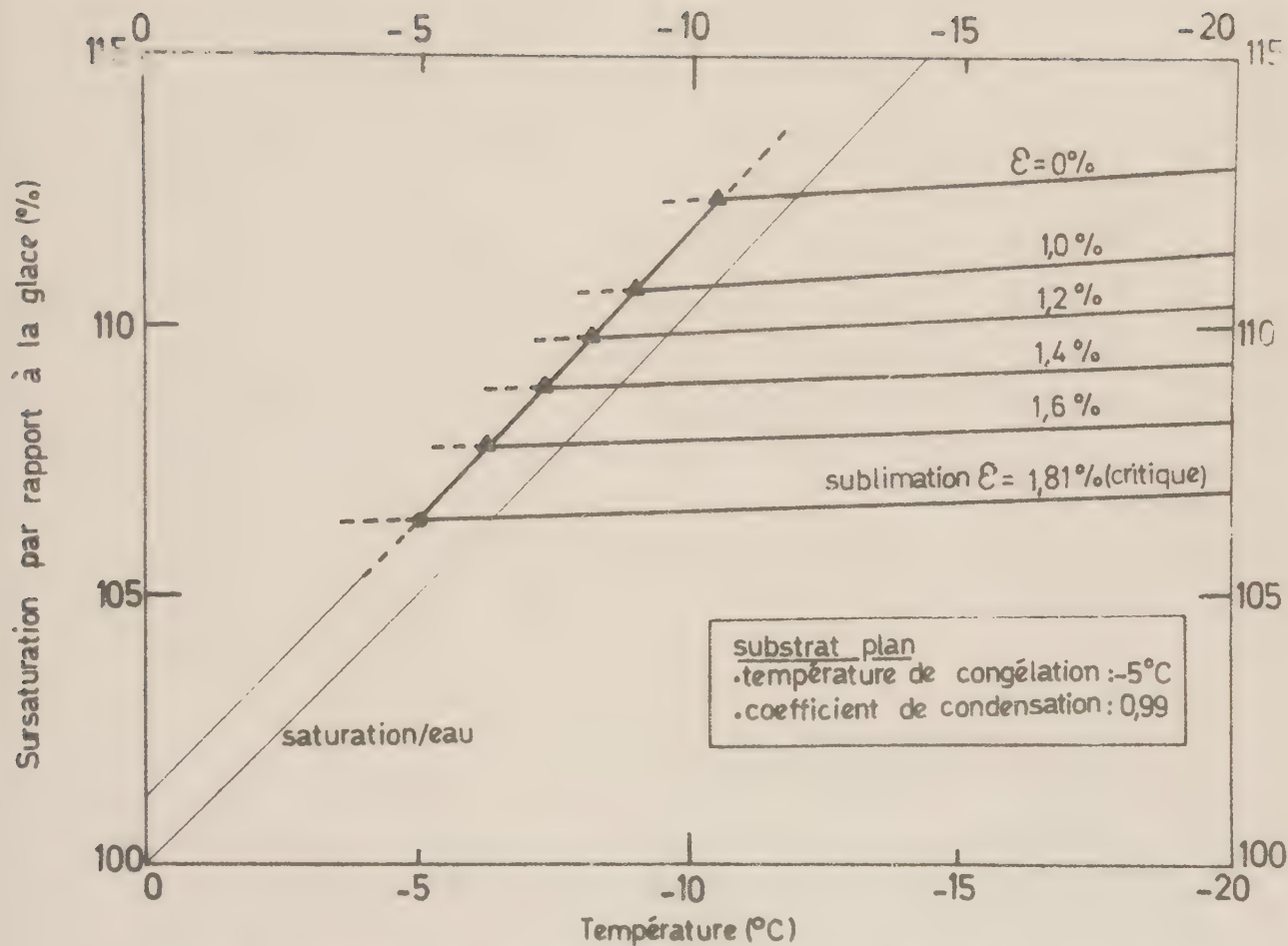


Fig. 12 - Variation de la sursaturation limite de sublimation en fonction de la déformation du germe

- Le coefficient de condensation et la déformation du germe ont été pris respectivement égaux à 0,99 et 0 %.
- La température de congélation a été prise égale à -5°C , pour un substrat plan.
- Les rayons considérés pour les particules ont été pris égaux à $10^4 \text{ \AA}$, $10^3 \text{ \AA}$ et $5 \cdot 10^2 \text{ \AA}$.

Les résultats du calcul sont portés dans la Fig. 13 (température en abscisses et sursaturation par rapport à la glace en ordonnées).

Nous pouvons constater que pour une particule de taille donnée, la formation des cristaux de glace se produit par condensation-congélation entre la température de congélation et la température limite de sublimation de cette particule. Au-dessous de la température limite de sublimation, la particule agit en tant que noyau de sublimation. Ce comportement est qualitativement identique à ce que nous avons obtenu dans le cas des substrats plans.

Lorsque la dimension des particules décroît, la température de congélation et la température limite de sublimation décroissent toutes deux. Dans la Fig. 13, la température limite de congélation d'une particule donnée est représentée par un point noir sur la courbe de la sursaturation limite de condensation obtenue pour la particule, la température limite de sublimation est représentée par un triangle noir.

Remarquons également que plus une particule glaçogène est petite, plus haute est la sursaturation par rapport à la glace nécessaire pour la sublimation et plus basse la température pour la congélation. La croissance de la sursaturation limite est d'autant plus grande que la dimension de la particule est plus petite.

Tous ces résultats mettent en évidence que les conditions limites de formation des cristaux de glace dépendent, pour une très large part, de la taille des noyaux glaçogènes ; ceci est absolument fondamental pour des noyaux glaçogènes de quelques centaines d'angstroems de rayon.

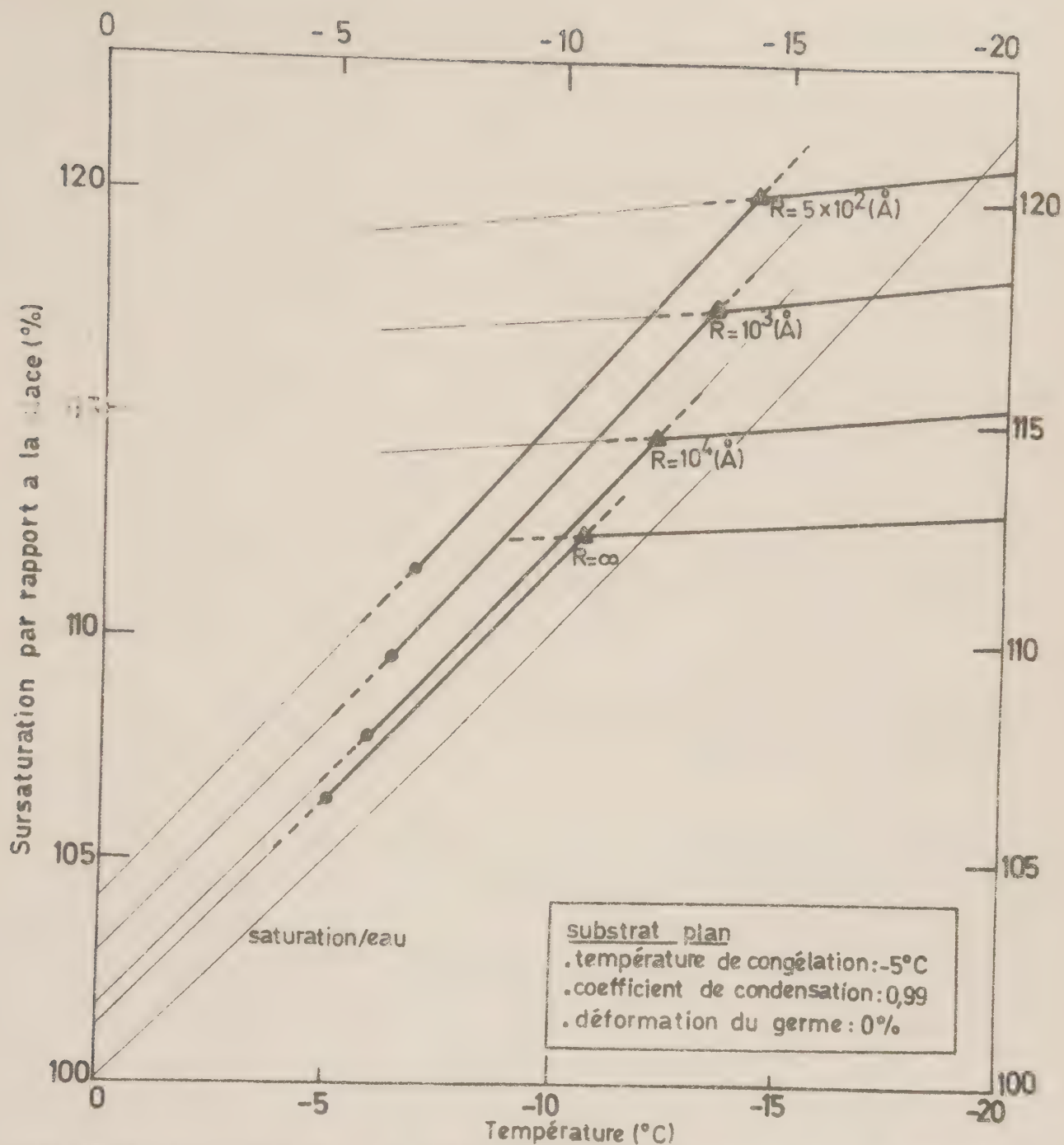
Par conséquent :

- il n'y aura rien d'étonnant à ce qu'une petite particule n'agisse pas en tant qu'agent de sublimation, alors que, dans les mêmes conditions, une particule de taille supérieure agira comme tel ;
- les conditions limites de nucléation ne seront directement comparables entre elles que pour des expériences portant sur des particules ayant des rayons du même ordre de grandeur.

Ces résultats théoriques relatifs à l'effet de la dimension des noyaux glaçogènes sur leur action, seront utilisés plus tard pour expliquer certains désaccords entre les résultats expérimentaux d'auteurs différents.

§ 7- Variation du nombre de noyaux actifs dans une certaine population de noyaux glaçogènes, en fonction de la température et de l'humidité

Des résultats du paragraphe précédent, nous pouvons retenir que dans une population de noyaux glaçogènes de même nature chimique, caractérisée par un certain spectre dimensionnel, la formation de cristaux de glace est subordonnée à la température et à l'humidité de l'air, puisque ce sont les conditions qui déterminent la proportion de noyaux actifs. Dans le présent paragraphe, nous nous proposons d'étudier les variations de cette proportion en fonction de la température et de l'humidité.



13 - Variation des sursaturations limites de sublimation et des seuils de températures de congélation en fonction de la taille des noyaux glaçogènes

Tout d'abord, doit être connu le spectre dimensionnel de tous les noyaux glaçogènes susceptibles d'agir.

Diverses répartitions spectrales peuvent être envisagées, mais nous nous bornerons à l'examen d'une distribution dimensionnelle typique, rencontrée souvent dans les travaux expérimentaux : la distribution log-normale, celle-ci est fréquente lorsque les noyaux sont produits par volatilisation, puis recristallisation (Fletcher, 1958).

La distribution log-normale est donnée (cf Fig. 14) par l'expression :

$$\frac{dN'(R)}{d \log R} = \frac{1}{2 \pi \sigma} \exp - \left[\frac{(\log R - \overline{\log R})^2}{2 \sigma^2} \right]$$

dans laquelle $N'(R)$ est la concentration des noyaux de rayon R . L'écart-type σ s'interprète ici comme étant la largeur de la dispersion de la dimension des noyaux.

Dans nos calculs, nous admettons que $\overline{\log R}$ et σ ont pour valeurs respectives 2 et 0,35 (la taille des noyaux étant exprimée en angstroems).

Quant aux caractéristiques glaçogènes des particules, nous prendrons pour elles les valeurs déjà adoptées dans le paragraphe 6, à savoir :

- Température de congélation (pour des substrats plans) : -5°C
- Coefficient de condensation : 0,99
- Déformation des germes : 0 %

Seuls les résultats qualitatifs de ces calculs retiendront notre attention (nous verrons plus tard pourquoi l'aspect quantitatif a une importance moindre). Nous ne nous attarderons, par suite, pas plus longuement au choix des valeurs numériques.

La Fig. 15 représente la proportion de particules glaçogènes actives en fonction de l'humidité relative par rapport à l'eau, pour différentes températures : -7°C , -11°C , -14°C , -17°C et -20°C . Pour expliquer la variation de cette proportion, nous sommes obligés de considérer la Fig. 13.

La Fig. 13 (relation entre le seuil d'action et la dimension des noyaux) montrait que les noyaux glaçogènes pris comme exemple ne pouvaient agir en tant qu'agent de sublimation qu'au-dessous de $-10,6^{\circ}\text{C}$.

Pour les températures : -11°C , -14°C , -17°C et -20°C , la sursaturation limite de sublimation était inférieure à la sursaturation limite de condensation, pour des particules de dimension supérieure à une certaine valeur critique déterminée par la température. Pour des particules de dimension inférieure à cette valeur critique, c'était la sursaturation limite de condensation qui était inférieure à la sursaturation limite de sublimation.

Dans le premier cas, les particules agissaient en tant qu'agent de sublimation.

Dans le second cas, elles agissaient d'abord en tant qu'agent de condensation, ensuite provoquaient la congélation de l'eau condensée à l'état de surfusion, en tant qu'agent de congélation. Par exemple, à -14°C , une particule de rayon égal à $1.000 \text{ \AA}$ agissait en tant qu'agent de sublimation, tandis qu'à cette même température, une particule de $500 \text{ \AA}$ devait agir en tant qu'agent de condensation-congélation.

Pour la température de -7°C , quelle que soit la dimension de la particule considérée, la sursaturation limite de condensation d'une particule quelconque était toujours inférieure à la sursaturation limite de sublimation. Le premier type de sursaturation limite était donc atteint lorsque l'humidité relative croissait, et la particule agissait en tant qu'agent de condensation.

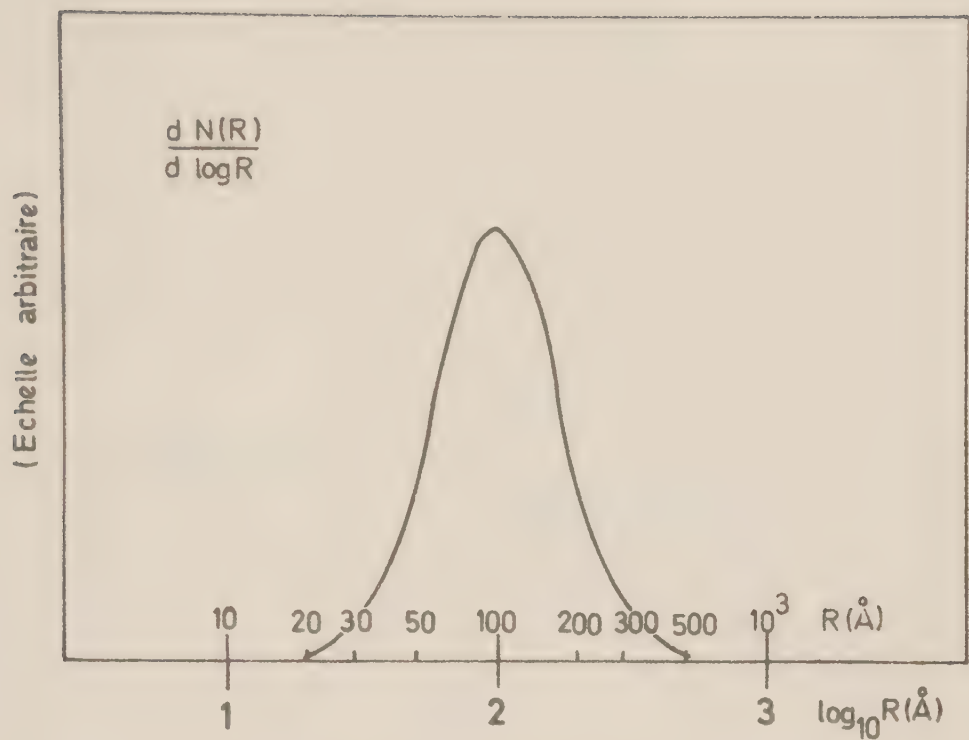


Fig.14 - Spectre dimensionnel des noyaux glaçogènes
(c'est cette distribution qui est utilisée dans
les calculs conduisant aux Figs.19, 20 et 21)

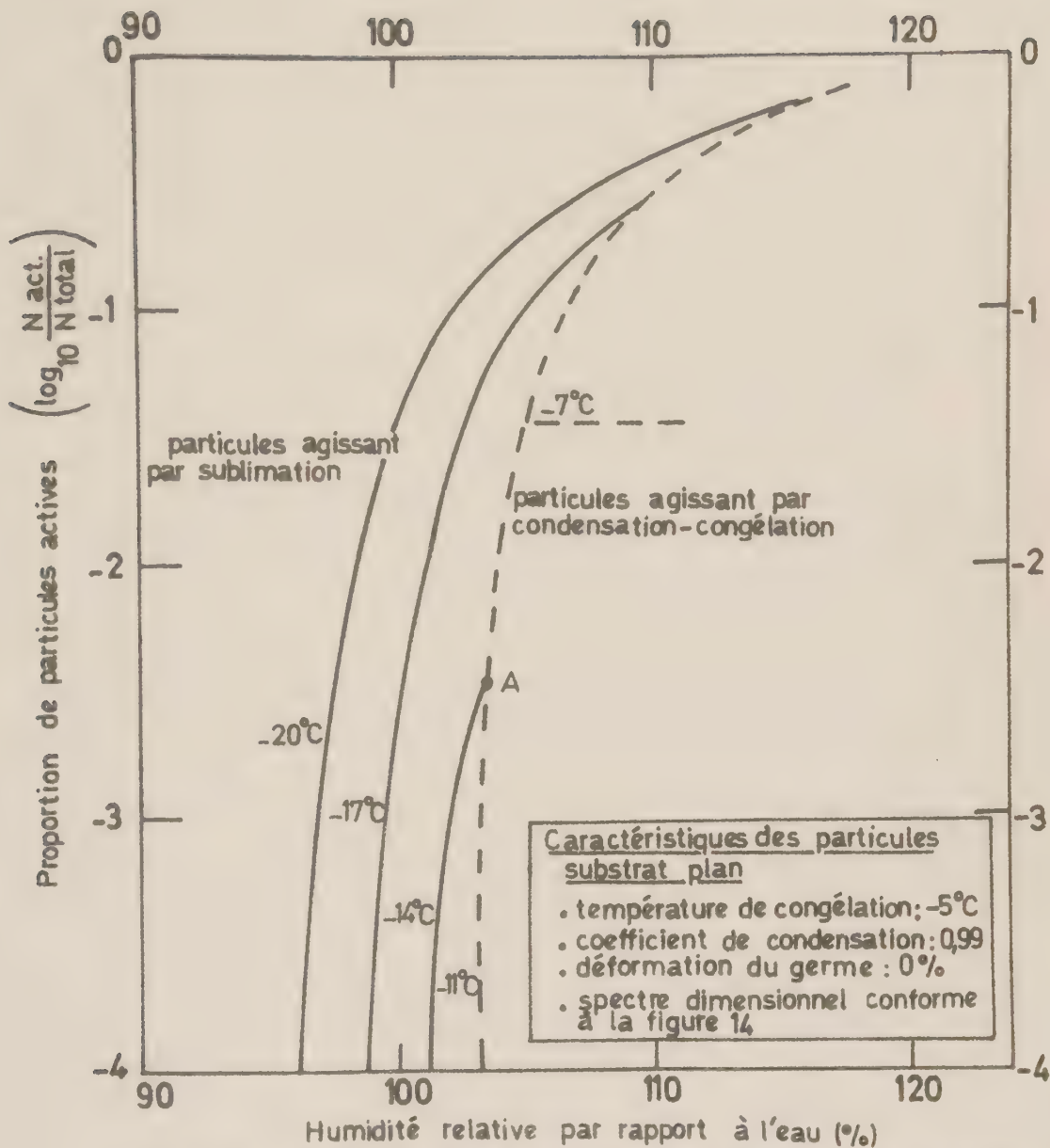


Fig. 15 - Variation de la proportion de particules actives en fonction de l'humidité relative (par rapport à l'eau) pour différentes températures

Pour qu'il y eût formation de cristaux de glace par congélation de l'eau condensée, il fallait que la particule puisse agir en tant qu'agent de congélation. La température de congélation d'une particule dépendait elle aussi de la dimension de la particule.

Par exemple, à -7°C , seules les particules de dimension supérieure à $400 \text{ \AA}$ permettaient la congélation, donc agissaient en tant qu'agent de condensation-congélation. A cette même température, les particules de dimension inférieure à cette valeur pouvaient agir en tant qu'agent de condensation, mais elles ne pouvaient pas agir en tant qu'agent de congélation, et par suite pas en tant qu'agent de condensation-congélation.

Pour -11°C , le rayon minimal de particules agissant en tant qu'agent de condensation-congélation diminuait jusqu'à $50 \text{ \AA}$.

Revenons maintenant à la Fig. 15 que nous allons expliquer à partir des caractéristiques citées ci-dessus, relatives à la variation du seuil d'action et du mode d'action en fonction de la dimension des noyaux.

Pour une température fixe et inférieure à $-10,6^{\circ}\text{C}$, la courbe donnant la proportion de particules actives doit se subdiviser en deux parties distinctes qui correspondent l'une à l'action des particules en tant qu'agent de sublimation, l'autre à l'action des particules en tant qu'agent de condensation-congélation. Les caractères de la variation des deux parties sont les suivants :

- L'humidité relative par rapport à l'eau n'atteint pas une valeur suffisante pour déclencher la condensation ; le processus "condensation-congélation" ne peut donc se produire. Sans une telle humidité, seules donneront des cristaux de glace (par sublimation) les particules de dimension supérieure à la dimension critique.

A températures fixes, la sursaturation par rapport à la glace, croît avec l'humidité relative par rapport à l'eau. L'augmentation de cette dernière entraîne la réduction de la dimension minimale des particules qui vont agir par sublimation. Ainsi, la propor-

tion de particules effectivement actives augmente lorsque l'humidité relative croît. C'est ce que nous constatons sur la Fig. 15 (courbes en trait plein).

- L'humidité relative atteint une valeur suffisante pour que la condensation de l'eau se produise sur certaines particules avant la sublimation de la glace . Par conséquent, ces particules peuvent initier le processus de condensation-congélation.

Pour ces valeurs de l'humidité relative, les cristaux de glace vont se former simultanément suivant deux processus :

- . par sublimation sur les particules de dimension supérieure à la dimension critique ;
- . par condensation-congélation sur les particules de dimension inférieure à la dimension critique.

Pour expliquer la proportion croissante de particules actives lorsque l'humidité relative augmente, il ne faut tenir compte que des noyaux, de plus en plus nombreux, qui interviennent en tant qu'agent de condensation-congélation. En effet, toutes les particules susceptibles d'initier la sublimation ont déjà agi , eu égard aux conditions d'humidité régnantes.

Pour une température donnée, à humidité croissante, le rapport (nombre de noyaux actifs/nombre total de noyaux) croît à des vitesses différentes selon que l'on considère la sublimation ou la condensation-congélation, en supposant donné au départ un spectre dimensionnel de particules.

Il en résulte que pour la température choisie, la pente de la courbe, liant la proportion de noyaux glaçogènes actifs à l'humidité, doit présenter une discontinuité. C'est ce que nous constatons encore sur la Fig. 15 (par exemple, point A de la courbe relative à -14°C).

Comme nous l'avons signalé plus haut, tous les noyaux actifs en tant qu'agent de condensation ne sont pas forcément actifs en tant qu'agent de congélation. Nous avons vu qu'il fallait que les noyaux aient une dimension supérieure à la dimension minimale

des noyaux de congélation actifs afin qu'il y eût formation de cristaux de glace par ces noyaux. La dimension minimale des noyaux de congélation actifs était déterminée par la température.

Par exemple, à -7°C , comme il a été signalé ci-dessus, seules les particules de dimension supérieure à $400 \text{ \AA}$ peuvent agir en tant qu'agent de condensation-congélation. Lorsqu'elles sont toutes activées, le nombre de particules actives n'augmente plus, même si l'humidité relative croît. Ceci donne la courbe -7°C de la Fig. 15.

Par contre, à -11°C , les particules de $50 \text{ \AA}$ jouent ce rôle d'agent de congélation, d'où la courbe (Fig. 15).

La sursaturation limite de condensation d'une particule ne subissant qu'une très faible variation avec la température, le nombre de noyaux initiant la condensation est fonction de la seule humidité relative. Ceci explique la superposition des courbes correspondant à l'action des noyaux en tant qu'agent de condensation-congélation sur la Fig. 15.

La Fig. 15 ne peut pas faire ressortir toutes les caractéristiques de la variation de la proportion de particules actives en fonction de l'humidité relative par rapport à l'eau. Notamment la relation entre cette proportion et la sursaturation par rapport à la glace (implicitement inscrite dans la Fig. 15) n'apparaît pas nettement. Afin de dégager clairement cette relation, nous avons repris les courbes de la Fig. 15, en portant en abscisses la sursaturation par rapport à la glace. Ceci nous donne la Fig. 16, dans laquelle la température joue à nouveau le rôle de paramètre. Nous rappelons que pour une température et une humidité relative données, la sursaturation par rapport à la glace s'obtient par :

$$S_{\text{glace}} = \text{H.R.}_{\text{eau}} \times \frac{E_{\text{eau}}(T)}{E_{\text{gla.}}(T)} \quad (73)$$

où $E_{\text{eau}}(T)$ et $E_{\text{gla.}}(T)$ sont respectivement, à $T^{\circ}\text{C}$, les tensions saturantes, par rapport à l'eau et par rapport à la glace.

Par comparaison entre les graphiques 15 et 16, nous obtenons les résultats suivants :

- 1) Les courbes correspondant à l'action de particules capables d'initier la sublimation (courbes -14°C , -17°C , -20°C) sont groupées dans une zone très étroite de la Fig. 16. Ces mêmes courbes étaient nettement séparées dans la Fig. 15.

On peut considérer que la proportion de particules glaçogènes actives ne varie de manière nettement explicite qu'avec la sursaturation par rapport à la glace. La température n'affecte que très peu cette proportion ; elle n'intervient que pour délimiter le domaine où la sublimation est responsable de la formation des cristaux de glace (par exemple, le changement de la pente de la courbe -14°C de la Fig. 16).

- 2) Dans la Fig. 16, les courbes correspondant au processus de condensation-congélation (courbes -7°C , -11°C) sont nettement séparées. Dans la représentation de la Fig. 15, ces courbes étaient pratiquement superposées.

Ceci indique que l'action des noyaux glaçogènes, en tant qu'agent de condensation-congélation, dépend principalement de la condensation de l'eau surfondue ; il s'ensuit que le nombre de noyaux actifs par condensation-congélation dépend de l'humidité relative de l'air.

- 3) Le nombre de particules agissant par condensation-congélation croît avec la sursaturation par rapport à la glace (courbes -7°C , -11°C et seconde partie de la courbe -14°C de la Fig. 16). En effet, à température fixe, la croissance de la sursaturation par rapport à la glace entraîne l'augmentation de l'humidité relative par rapport à l'eau.

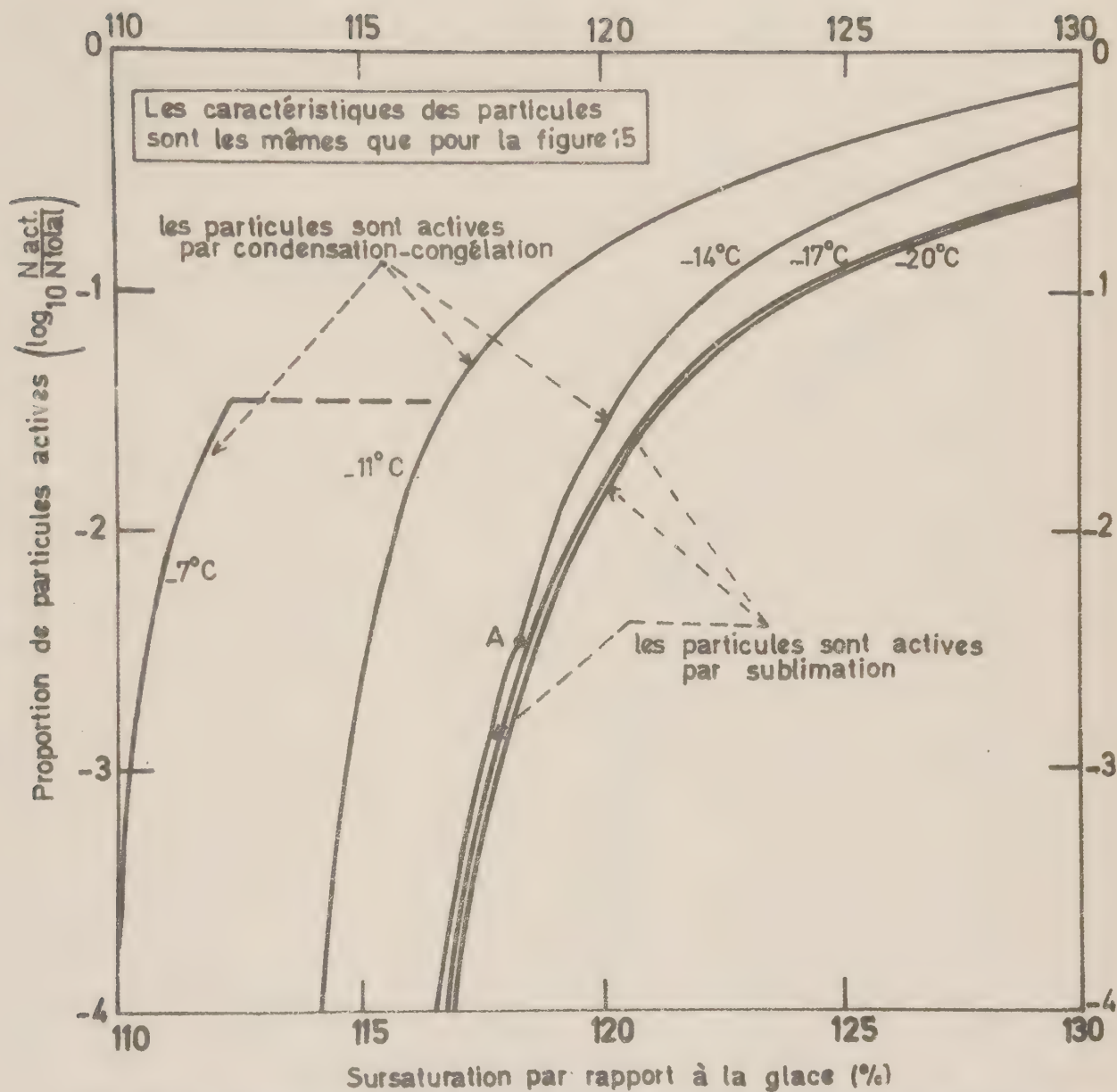


Fig. 16 - Variation de la proportion de particules actives en fonction de l'humidité relative par rapport à la glace pour différentes températures

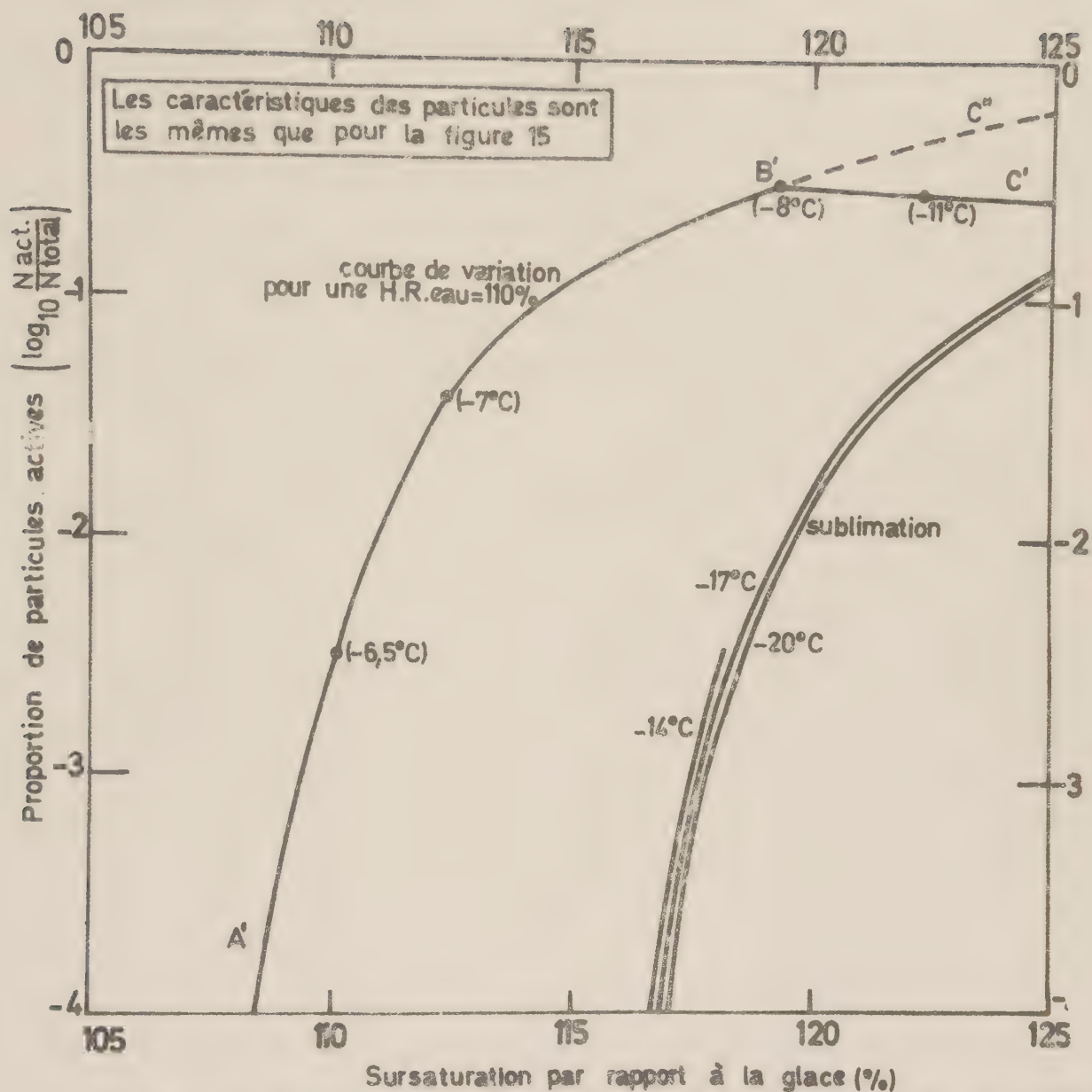


Fig. 17 - Variation de la proportion de particules actives en fonction de la sursaturation par rapport à la glace. Paramètre humidité relative par rapport à l'eau

Prendre la température pour paramètre auxiliaire (comme dans les Fig. 15 et 16), permet de faire ressortir clairement les deux caractéristiques énoncées en 1) et 2), à savoir la variation de la proportion de particules agissant par sublimation ou par condensation-congélation, en fonction de l'humidité de l'air.

Dans certains cas, il nous est utile que la variation du nombre de particules actives soit représentée avec l'humidité relative prise comme paramètre auxiliaire ; ceci se produit pour l'étude de la variation du nombre de particules actives par condensation-congélation . Cette variation devient alors liée à la répartition, en fonction de la température, des dimensions critiques des particules initiant la congélation.

Dans le cas de particules agissant par sublimation, le choix de l'humidité relative comme paramètre auxiliaire ne présente que peu d'intérêt.

Dans la Fig. 17, la courbe (A'B'C') représente la variation du nombre de particules agissant par condensation-congélation, à humidité relative constante (110 % par rapport à l'eau), lorsque la température varie. En abscisses sont portées les sursaturations par rapport à la glace, correspondant à la valeur de l'humidité relative constante choisie. La relation entre la température et la sursaturation par rapport à la glace est donnée par l'Eq. (73), la température calculée au moyen de cette équation est mentionnée sur la courbe, aux points correspondants.

En vue d'une utilisation ultérieure, la Fig. 17 reproduit à nouveau les courbes correspondant à la variation du nombre de particules agissant par sublimation, calculées et tracées sur la Fig. 16.

A humidité relative constante, le nombre de particules glaçogènes actives croît en raison inverse de la température (indiquée entre parenthèses) jusqu'à une certaine température (-8°C dans l'exemple donné), puis le nombre de particules actives diminue très légèrement quand la température continue à baisser. Malgré son aspect paradoxal, cette décroissance ne fait que traduire simplement, qu'à

humidité constante, un plus petit nombre de noyaux peuvent initier la condensation au-dessous de -8°C . On explique cette diminution par une très légère croissance de la sursaturation limite de condensation lorsque la température décroît (cf. §4 et §5).

Lorsque la température devient suffisamment basse, les plus petites particules qui ne peuvent agir comme noyaux de condensation pour l'humidité relative donnée (dans l'exemple donné : 110%), commencent à intervenir en tant qu'agent de sublimation. La courbe A'B'C' rejoint alors les courbes de sublimation dans le domaine des sursaturations par rapport à la glace très élevées (les températures sont alors très basses).

La courbe A'B'C' est l'enveloppe de toutes les courbes calculées pour les diverses humidités relatives.

Parmi les résultats théoriques ci-dessus, portant sur la variation de la proportion de noyaux actifs en fonction de la température et de l'humidité (par rapport à l'eau ou par rapport à la glace), les deux caractéristiques les plus importantes du point de vue qualitatif sont les suivantes :

- Il y a un changement discontinu du taux d'augmentation du nombre de noyaux actifs lorsque l'humidité relative croît. Ce changement correspond à un changement de mode d'action des noyaux : du processus de sublimation on passe au processus de condensation-congélation ou vice versa (Fig. 15).
- Le nombre de noyaux actifs par sublimation est fonction de la seule sursaturation par rapport à la glace. La température n'influence que très peu ce nombre. Par contre, le nombre de noyaux actifs par condensation-congélation est fonction de l'humidité relative et de la température (Fig. 16).

Nous verrons plus tard l'importance, pour nos expériences, de ces caractéristiques que nous venons de prévoir théoriquement.

CHAPITRE IV : CONFRONTATION ENTRE LA THÉORIE ET LES RÉSULTATS EXPÉ- RIMENTAUX ANTERIEURS

§ 1 - Cas de l'iodure d'argent

Dans le chapitre précédent, nous avons développé les résultats théoriques généraux que l'on peut déduire de la relation entre les trois coefficients de nucléation (cf. Eq.67). Il se dégage une certaine concordance entre eux et les résultats expérimentaux rappelés dans l'introduction. Dans ce qui suit, nous nous proposons d'examiner plus en détail cet accord pour quelques corps : iodure d'argent, iodure de plomb, etc...

L'iodure d'argent est une substance glaçogène qui nous intéresse particulièrement du fait de sa température de seuil très élevée (-4°C) et de son emploi fréquent dans les expériences de modification des nuages. Par ailleurs, les résultats expérimentaux sur ce corps sont très nombreux.

L'iodure d'argent se présente sous trois phases distinctes, sous la pression atmosphérique normale.*

La forme $\alpha\text{-AgI}$ (structure du type cubique-corps-centré) est stable entre $146^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ et 557°C (point de fusion).

Au-dessous de 146°C , deux structures cristallines sont possibles:

- $\gamma\text{-AgI}$ structure du type cubique-face-centré (zinc-blende),
- $\beta\text{-AgI}$ structure hexagonale (würzite) .

Pour certains auteurs, $\gamma\text{-AgI}$ est une phase métastable au-dessous de 146°C (Burley et Mc Murdie, 1959; cf. Rolsten, 1961).

* De nombreux renseignements portant sur les transitions de phases et les structures cristallines de l'iodure d'argent, sont donnés dans "Iodide Metals and Metal Iodides" de R.P. Rolsten (1961).

L'activité glaçogène de l'iodure d'argent a été étudiée, le plus souvent, pour la forme beta-AgI dont se composent les fins cristaux d'iodure d'argent préparés par volatilisation, puis recristallisation (Tanaka et Isono, 1968). Dans ces cristaux, la présence de la phase gamma est aussi signalée par certains auteurs (Manson, 1955).

D'après Pruppacher et Sängner (1955-a), Isono et Ishizaka (1967), etc..., la température de seuil d'action est de -4°C pour les formes beta-AgI et gamma-AgI et il n'y a pas de différence des seuils d'action entre ces deux phases.

a) Iodure d'argent en tant qu'agent de congélation

D'après Mason et Van den Heuvel (1959), Isono et Ishizaka (1967), Edwards et Evans (1968), etc..., le seuil d'action de l'iodure d'argent comme noyau de congélation est celui indiqué ci-dessus : -4°C .

D'après Bigg (1953), il serait de -12°C ; d'après Hoffer (1961), il serait de -21°C . Ces deux valeurs sont nettement inférieures à celle citée ci-dessus.

Edwards et Evans (1962) ont montré que la présence de cations d'iode dans l'eau influence la température à laquelle se produit sa congélation, sous l'effet de particules d'iodure d'argent ; cette température de congélation décroît avec la concentration en cations d'iode.

D'après ces auteurs, ceci pourrait expliquer les températures de congélation particulièrement basses relevées par Bigg et Hoffer.

b) Détermination du coefficient de sublimation pour l'iodure d'argent

A partir de la température de congélation de -4°C , et en utilisant la méthode précédemment décrite (cf. § 3 du chap. 3),

nous allons calculer le coefficient de sublimation pour l'iodure d'argent afin de déterminer son seuil de sublimation théorique*

Dans le cas de la nucléation cohérente ($\epsilon = 1,4 \%$; température de congélation = -4°C), nous obtenons pour valeur du coefficient de congélation (Fig. 7) :

$$m_{cg} = 0,95,65$$

Pour la nucléation non-cohérente ($\epsilon = 0 \%$), nous obtenons :

$$m_{cg} = 0,8305$$

Quant au coefficient de condensation, il est égal à 0,98 d'après la valeur de l'angle de raccordement de l'eau sur l'iodure d'argent, donnée par Head (1961-a).

En introduisant dans l'Eq. (67) les coefficients de condensation et de congélation ainsi calculés, nous obtenons pour le coefficient de sublimation de l'iodure d'argent :

$$m_{sb} = 0,9766, \text{ dans le cas de la nucléation cohérente,}$$

et

$$m_{sb} = 0,9453, \text{ dans le cas de la nucléation non-cohérente.}$$

c) Sursaturation limite de sublimation pour l'iodure d'argent

Des auteurs, tels que Bryant, Hallett et Mason (1959), Isono et Ishizaka (1967), Layton (1968), etc..., ont montré expérimentalement qu'à la sous-saturation par rapport à l'eau, des cris-

* Notons encore que de nombreux auteurs ont donné, dans le cas de l'iodure d'argent, la valeur de -4°C pour température de seuil d'action (au sens de Vonnegut) (cf. Note marginale de la page 3), sans préciser ce mode d'action. Nos résultats théoriques nous permettent d'affirmer qu'à -4°C , le mode d'action de l'iodure d'argent est le processus de congélation, car la température de congélation d'un corps glaçogène est, théoriquement, toujours supérieure à sa température limite de sublimation.

taux de glace se formaient sur les substrats plans d'iodure d'argent lorsque l'humidité de l'air dépassait une certaine valeur critique de la sursaturation par rapport à la glace (cf. Introduction).

D'après Layton , la formation de cristaux de glace se produit sur de gros cristaux d'iodure d'argent, lorsque l'humidité de l'air excède 109,5 % par rapport à la glace. Cette valeur, observée pour la sursaturation limite, est pratiquement indépendante de la température, et peut être considérée comme constante.

Bryant et al., Isono et Ishizaka donnent respectivement les valeurs de 112 % et 110 % pour cette sursaturation limite.

La présence d'une sursaturation limite pour la formation de cristaux de glace a été également signalée par Isono et Ishizaka (1967), Gohkale et Goold (1968), dans le cas de petits cristaux d'iodure d'argent déposés sur un support hydrophobe.

Par contre, Edwards et Evans (1968) prétendent qu'il n'y a pas une telle sursaturation limite. Mais, les taux de nucléation de cristaux de glace donnés par ces auteurs (Fig. 6 de l'article d'Edwards et Evans, 1968) croissent sensiblement au-dessus de 110% par rapport à la glace. Bien que cette augmentation du taux de nucléation n'ait pas retenu l'attention des deux auteurs, il est très significatif, pour nous, de constater que 110 % est une valeur voisine des sursaturations limites observées par Layton , Isono et Ishizaka, Bryant et al.

En ce qui concerne la formation de cristaux de glace observée par Edwards et Evans, entre 104 % et 110 %, avec un taux de nucléation moins élevé, on peut supposer qu'elle est due à la congélation de l'eau condensée par capillarité. La formation de cristaux de glace par un tel processus a été notée pour l'iodure d'argent (Layton) et pour l'iodure de plomb (Kobayashi, 1965).

Il semble, en conséquence, que l'existence d'une sursaturation limite de nucléation, dans l'atmosphère sous-saturée par rapport à la glace, est un fait expérimentalement établi. Sur la Fig. 18, nous avons reproduit les résultats expérimentaux dus à Bryant, Hallett et Mason (1959), ainsi qu'à Layton (1968), afin de les comparer aux sursaturations limites théoriques.

Nous avons calculé la sursaturation limite de sublimation de substrats plans d'iodure d'argent, à partir de l'Eq. (71), pour chacun des deux coefficients de sublimation précédemment déterminés.

Les résultats sont représentés sur la Figure 18.

Dans le cas de la nucléation cohérente, la sursaturation limite de sublimation théorique atteint 108,2 % par rapport à la glace, à -10°C . Quand la température s'abaisse à -25°C , elle croît légèrement jusqu'à 108,8 %.

Dans le cas de la nucléation non-cohérente, cette sursaturation limite varie de 111,7 % à -10°C jusqu'à 112,4% à -25°C .

D'après la Fig. 18, le fait que la sursaturation limite de sublimation théorique ne varie que très faiblement avec la température, s'accorde parfaitement avec la constance des sursaturations limites observées par les auteurs cités.

La Fig. 18 montre encore que la valeur expérimentale de 112 % (Bryant et al.) est pratiquement égale à la valeur théorique calculée pour la sursaturation limite de sublimation (cas de la nucléation non-cohérente). Les valeurs expérimentales de 109,5 pour Layton et de 110% pour Isono et Ishizaka sont inférieures à la sursaturation limite de la nucléation non-cohérente, mais supérieures à la sursaturation limite calculée pour la nucléation cohérente.

Les nucléations cohérente et non-cohérente ne sont que deux cas extrêmes liés à la déformation des germes. L'étude de cette déformation a fourni jusqu'à présent trop peu de résultats pour pou-

voir s'intégrer dans notre travail (Isaka et Soulage, 1967). Par exemple, une nucléation semi-cohérente permettrait d'expliquer la position intermédiaire de la sursaturation expérimentale, entre les sursaturations limites de sublimation calculées pour les deux cas extrêmes. Seuls des résultats expérimentaux plus nombreux permettraient de préciser ce point.

La possibilité de calculer les sursaturations limites de sublimation avec une certaine marge d'imprécision et l'accord de ces calculs avec l'expérience, constituent à eux seuls, des progrès théoriques intéressants par rapport à la théorie antérieure.

d) Sursaturation limite de sublimation et congélation de l'eau condensée par capillarité

Malgré l'accord constaté entre la sursaturation limite de sublimation théorique et la sursaturation limite expérimentale à partir de laquelle débute la formation des cristaux, il n'est pas exclu que la glace, ainsi formée, provienne de la congélation de l'eau condensée et retenue par capillarité. Cependant, ce point de vue ne nous semble pas s'accorder avec l'existence d'une sursaturation limite constante de formation des cristaux de glace. Montrons le, schématiquement, ci-dessous.

Dans la Fig. 18-bis figurent les conditions expérimentales limites de formation des cristaux de glace sur l'iodure d'argent. La courbe ABCD correspond à une humidité relative par rapport à l'eau de 98 % ; les autres courbes, relatives à d'autres valeurs de l'humidité, s'en déduisent par des translations parallèles à l'axe des ordonnées.

Supposons maintenant qu'au point C, la formation de cristaux de glace sur l'iodure d'argent s'effectue par condensation capillaire, puis par congélation. Il en résulte que :

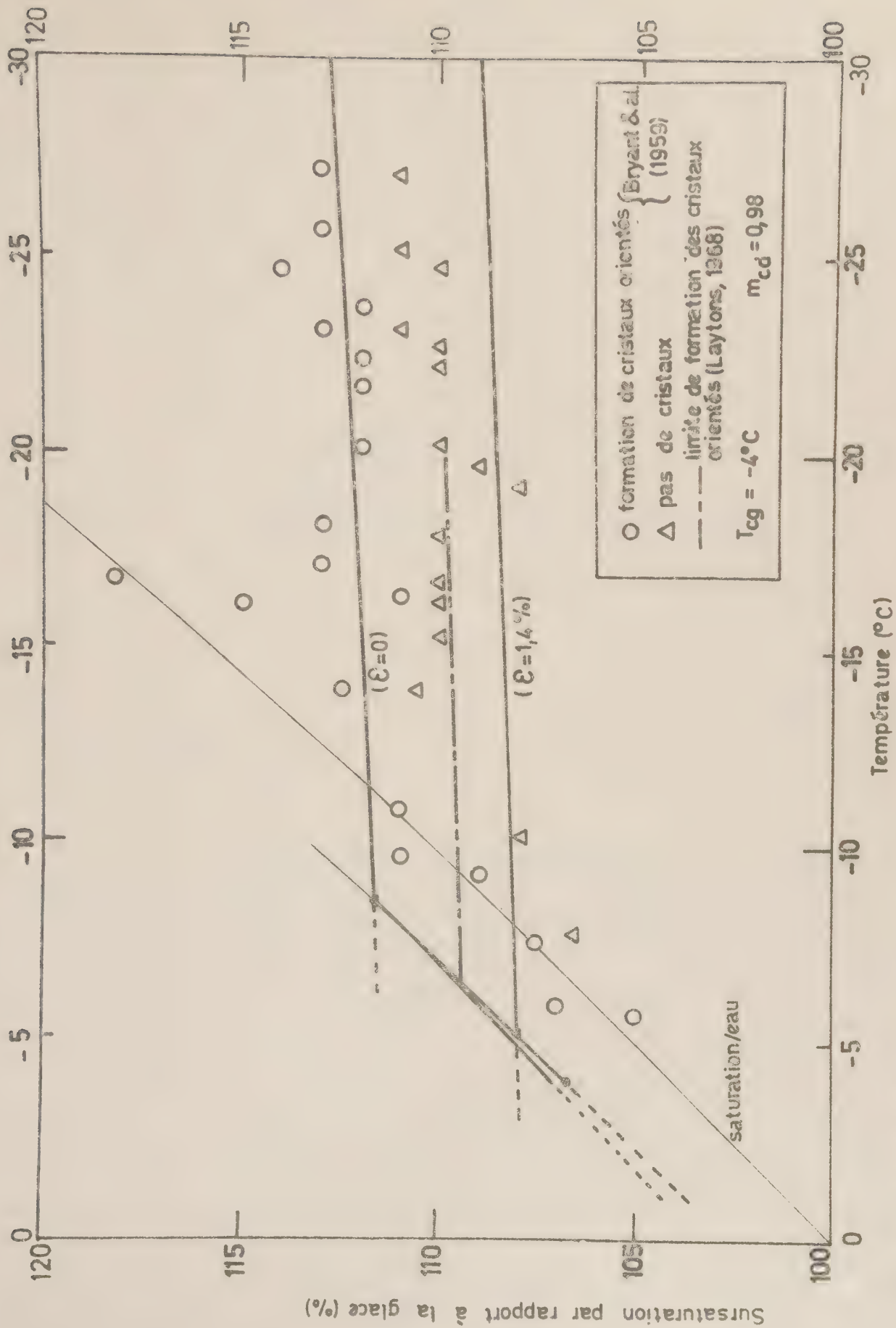


Fig.18 - Valeurs théoriques et expérimentales de la sursaturation limite de sublimation

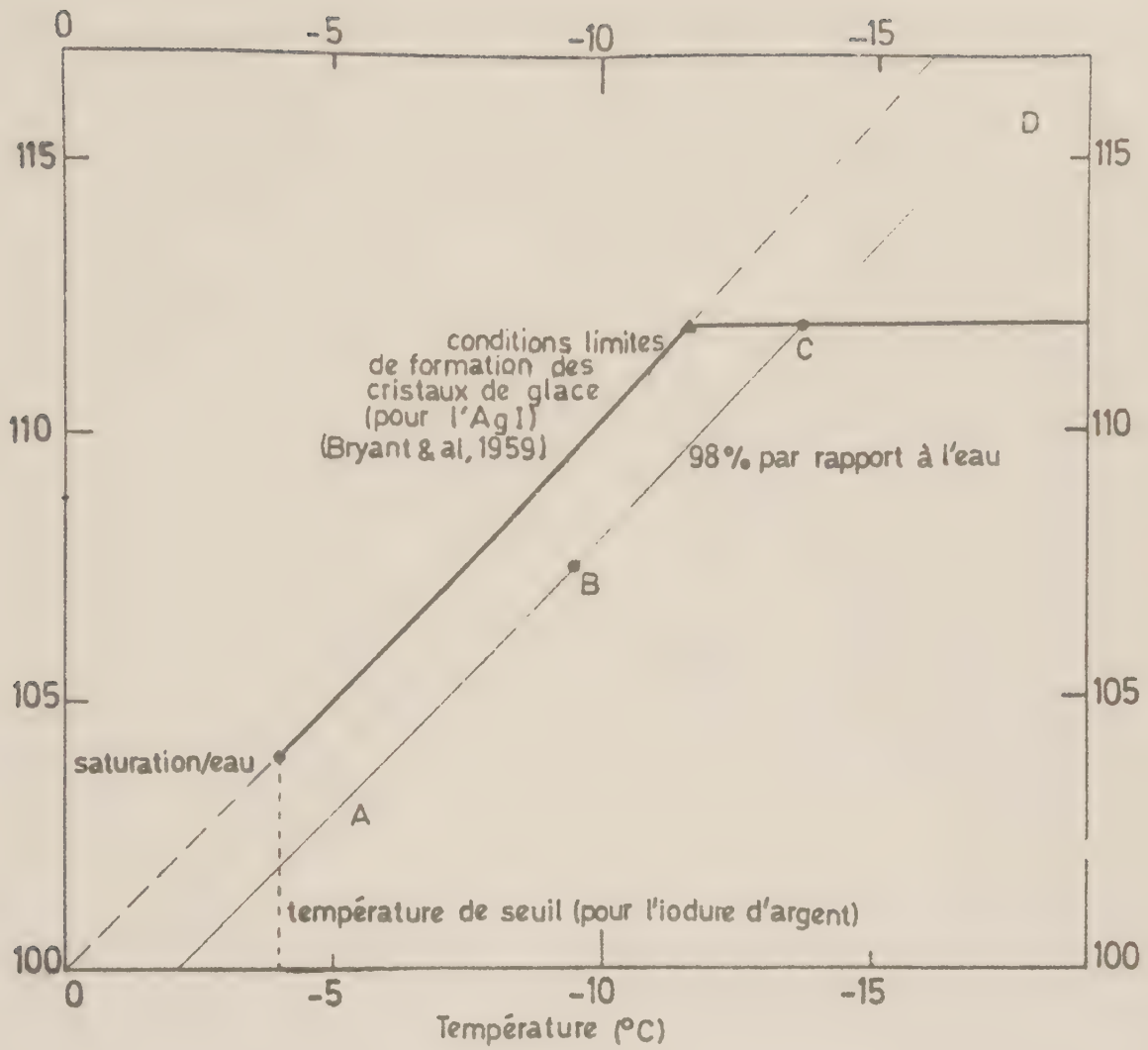


Fig. 18 bis

- 1) L'humidité relative a même valeur en B et C. Le seuil de condensation, que celle-ci s'effectue par capillarité ou non, dépend essentiellement de l'humidité relative par rapport à l'eau ; la température l'affectant peu. Alors, si la condensation capillaire se produit en C, elle devrait donc se produire également en B.
- 2) La température en B est inférieure à la température de congélation (-4°C). Par conséquent, l'eau condensée par capillarité devrait congeler à la température du point B.
- 3) Si la formation de cristaux de glace sur l'iodure d'argent s'effectuait en C par congélation de l'eau condensée par capillarité, les cristaux de glace devraient se former également en B, selon le même processus, c'est-à-dire condensation capillaire suivie de congélation.
- 4) Les résultats expérimentaux montrent que la formation de cristaux de glace a lieu en C et non en B, ce qui entraîne que la formation de cristaux en C n'est pas due à la congélation de l'eau condensée par capillarité.

Nous venons de montrer que le processus de "condensation-capillaire-congélation" n'est pas compatible avec l'existence d'une sursaturation limite de formation de cristaux de glace. Cette constatation et l'accord entre la sursaturation limite de sublimation théorique et la sursaturation limite expérimentale démontrée ci-dessus, nous permettent de penser que les cristaux de glace se formaient bien par sublimation sur les cristaux d'iodure d'argent, dans les conditions des expériences, c'est-à-dire à la sous-saturation par rapport à l'eau.

e) Sursaturation limite pour l'action de noyaux d'iodure d'argent par condensation-congélation

Dans le paragraphe a), nous avons discuté l'action de noyaux en tant qu'agent de congélation, lorsque les noyaux se trouvent dans l'eau. Dans le paragraphe présent, nous allons discuter l'action de noyaux en tant qu'agent de condensation-congélation, c'est-à-dire la formation de cristaux de glace à partir de la vapeur d'eau sursaturante.

La sursaturation limite de condensation-congélation a été définie précédemment (cf. §5 du chap. 3). Elle est égale à la sursaturation limite de condensation, car nous supposons que le processus de condensation-congélation se manifeste par congélation de l'eau macroscopiquement condensée et maintenue à l'état de surfusion.

En utilisant le coefficient de condensation 0,98, obtenu pour l'iodure d'argent, nous avons calculé la sursaturation limite de condensation-congélation. Les résultats sont présentés sur la Fig. 18 que nous considérons à nouveau, afin de poursuivre la comparaison entre la théorie et l'expérience.

D'après la Fig. 18, la sursaturation limite de condensation-congélation a pour valeur 102,6 % par rapport à l'eau, à -4°C . Cette dernière valeur croît très légèrement quand la température décroît. Exprimée en tant que sursaturation par rapport à la glace, elle prend les valeurs suivantes : 106,7 % à -4°C et 110 % à -7°C .

La Fig. 18 montre également que les substrats plans d'iodure d'argent sont effectivement actifs en tant qu'agent de condensation-congélation à la sursaturation limite ci-dessus déterminée, soit entre -4°C et $-5,2^{\circ}\text{C}$ dans le cas de la nucléation cohérente, et entre -4°C et $-8,6^{\circ}\text{C}$ dans le cas de la nucléation non-cohérente.

Les résultats expérimentaux de Layton (1968) et Bryant et al. (1959), correspondant à l'action de noyaux par condensation-congélation, sont reproduits sur la même figure.

Layton (1968) a observé la formation de cristaux de glace entre -4°C et $-6,5^{\circ}\text{C}$ à la sursaturation par rapport à l'eau d'environ 102,5 %. Ce seuil expérimental est très voisin du seuil de condensation-congélation que nous avons déterminé.

Par contre, Bryant et al. (1959), ainsi que Isono et Ishizaka (1967) ont noté que des cristaux de glace se formaient sur l'iodure d'argent entre -4°C et -12°C (Bryant et al.) et entre -4°C et -9°C (Isono et Ishizaka), tandis que la tension de vapeur n'était que juste saturante par rapport à l'eau (100 %). Cette valeur est alors inférieure à 102,6 %, sursaturation limite de condensation-congélation calculée.

Dans le même sens, les résultats de Gohkale et Goold (1968) semblent n'indiquer la nécessité que d'une faible sursaturation par rapport à l'eau pour que les cristaux de glace apparaissent sur les cristaux d'iodure d'argent au-dessus de -12°C .

Ainsi, il semble que la sursaturation limite théorique, calculée pour le processus de condensation-congélation, est supérieure à la sursaturation limite observée expérimentalement. Nous reviendrons sur ce point dans le paragraphe suivant.

f) Conditions limites d'action et dimensions des noyaux

Nous allons examiner maintenant les résultats relatifs à l'influence de la dimension des noyaux pour l'iodure d'argent, mais auparavant nous devons préciser ce que prévoit notre théorie dans le cas de l'iodure d'argent.

La Fig. 19 donne les sursaturations limites de sublimation et de condensation-congélation en fonction de la température, pour des particules d'iodure d'argent de rayons respectifs $10^4 \text{ \AA}$, $5 \times 10^3 \text{ \AA}$, $10^3 \text{ \AA}$, $5 \times 10^2 \text{ \AA}$, $3 \times 10^2 \text{ \AA}$ et $2 \times 10^2 \text{ \AA}$. Les résultats relatifs à un substrat plan sont également reproduits. Les sursaturations limites n'ont été calculées que dans le cas de la nucléation cohérente.

D'après la Fig. 19, la sursaturation limite de sublimation varie entre 108,0 % (à -5°C) et 108,6 % (à -20°C) dans le cas de substrats plans ; elle varie entre 120 % (à $-8,5^{\circ}\text{C}$) et 121,2 % (à -20°C) pour des particules d'iodure d'argent de rayon $2 \times 10^2 \text{ \AA}$.

La variation de la sursaturation limite de sublimation en fonction de la dimension des noyaux d'iodure d'argent est d'autant plus importante que les particules sont plus petites. Une variation du rayon de $300 \text{ \AA}$ à $200 \text{ \AA}$ n'augmente que de 0,5 % la sursaturation limite de sublimation.

Parmi les résultats que nous allons examiner, nous distinguerons ceux de Mason et Van den Heuvel (1959) pour des particules de $0,5 \mu$, ceux de Fournier d'Albe (1949), Edwards et Evans (1960), Mossop (1955) pour des particules de $500 \text{ \AA}$ à $100 \text{ \AA}$.

Mason et Van den Heuvel (1959) ont constaté expérimentalement qu'entre -12°C et -25°C , les particules d'iodure d'argent de dimension moyenne $0,5 \mu$ provoquaient la formation de cristaux de glace pour une sursaturation par rapport à la glace supérieure à 112 %. Cette valeur est égale à très peu près à la sursaturation limite expérimentale des substrats plans évoquée plus haut (110 % et 112 %). La différence expérimentale de sursaturation entre un substrat plan et des particules de $0,5 \mu$ de rayon est donc tout au plus de 2 %.

Le calcul théorique donne une valeur de 110 % pour la sursaturation limite de sublimation dans le cas de particules de rayon $0,5 \mu$. Lorsque l'on passe d'un substrat plan à des particules d'une telle dimension, la sursaturation limite de sublimation varie de 1,8 %. Cette valeur est en accord avec la valeur 2 % obtenue expérimentalement. Quant aux conditions pour l'action de particules de telles dimensions, en tant qu'agent de condensation-congélation, le seuil expérimental est égal à la saturation par rapport à l'eau entre -4°C et -12°C ; le seuil calculé est de 103,5 % par rapport à l'eau entre -5°C et -6°C . La sursaturation limite de condensation-congélation théorique est nettement plus élevée que celle observée expérimentalement.

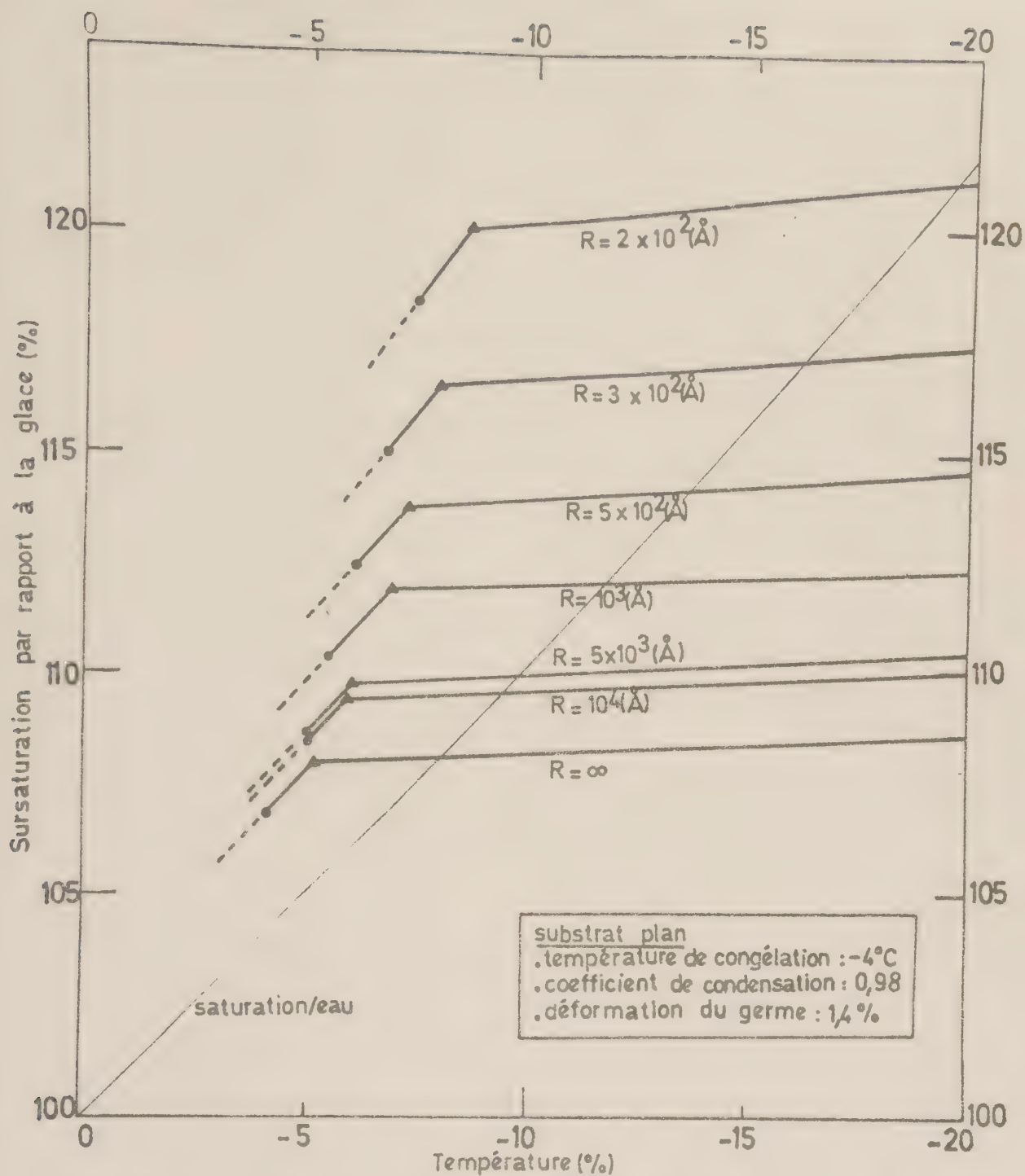


Fig.19 - Variation des sursaturations limites de sublimation et de congelation en fonction de la taille des particules d'iodure d'argent

Examinons maintenant les résultats de Fournier d'Albe(1949), Mossop (1955), Edwards et Evans (1960). Ces auteurs ont mesuré la sursaturation nécessaire à la formation de cristaux de glace sur des particules d'iodure d'argent encore plus petites. Ces particules, préparées soit par volatilisation de l'iodure d'argent déposé sur un fil de platine chauffé électriquement, soit par la méthode de l'arc, présentaient un rayon de quelques centaines d'angstroems ; 100 Å pour Edwards et Evans et moins de 500 Å pour Fournier d'Albe et Mossop.

Ces auteurs n'ont pu observer la formation de cristaux de glace lorsque l'air était sous-saturé par rapport à l'eau (cf. Introduction). Des cristaux ne pouvaient être observés parmi des gouttes d'eau formées par condensation que lorsque l'air était saturé ou légèrement sursaturé par rapport à l'eau.

La Fig. 15 montre que pour qu'une particule d'iodure d'argent de rayon 200 Å puisse agir en tant qu'agent de sublimation, il faut une sursaturation par rapport à la glace de 121 % ; cette valeur est portée à 114 % pour un rayon de 500 Å. Si nous ajoutons la condition supplémentaire et restrictive que l'atmosphère soit sous-saturée par rapport à l'eau, les sursaturations limites ci-dessus ne peuvent être atteintes qu'au-dessous de -20°C et -14°C respectivement.

Par conséquent, il n'y a rien d'étonnant à ce que la formation de cristaux de glace n'ait pu être observée par ces auteurs. Rappelons qu'une importante concentration en cristaux (10^2 à 10^3 cristaux par cm^3) était nécessaire pour la méthode de détection adoptée par Fournier d'Albe et Mossop , et que dans leurs expériences la plus basse température n'était que de -20°C . Ces limitations dans la méthode de détection et dans la gamme des températures atteintes ne pouvaient guère favoriser l'observation de cristaux de glace à la sous-saturation par rapport à l'eau.

Cependant, il faut remarquer que les sursaturations limites de condensation-congélation théoriques sont de 106 % et de 110 % par rapport à l'eau respectivement pour les noyaux d'iodure d'argent de rayon 500 Å et 200 Å, et qu'elles sont très supérieures aux valeurs avancées par ces auteurs (saturation par rapport à l'eau).

La différence que nous constatons entre les sursaturations limites de condensation-congélation théorique et expérimentale peut s'expliquer par les phénomènes suivants :

- a) formation de gouttes d'eau surfondues sur des noyaux autres que des noyaux d'iodure d'argent et captation de fines particules d'iodure d'argent par ces gouttes d'eau qui se congèlent ensuite ; il est tout à fait significatif que Fournier d'Albe (1949) n'ait observé l'apparition de cristaux de glace que dans un nuage de gouttes surfondues. Ce dernier fait prouve que ce que cet auteur entendait par la saturation par rapport à l'eau était une humidité suffisante pour qu'il y ait formation de gouttes d'eau par condensation. La captation de particules d'iodure d'argent par des gouttes pouvait se produire sous l'effet du courant de Stefan (Facy, 1955). Selon Podzimek (1965), cet effet est important lorsque des gouttes commencent à croître.
- b) sous-estimation de la sursaturation réalisée dans une chambre à détente. Ce problème sera discuté dans la seconde partie.
- c) irrégularités superficielles et formes irrégulières des particules d'iodure d'argent favorisant la condensation capillaire de l'eau surfondue. D'après Jiusto et Kocmond (1968), la condensation d'eau sur les particules d'iodure d'argent se produit entre 100,5 % et 103 % ; ces valeurs sont nettement inférieures aux valeurs théoriques calculées pour des particules sphériques de dimensions correspondantes.

L'hypothèse de particules sphériques à surface lisse semble n'être qu'une schématisation irréaliste.

- d) adsorption d'une couche multimoléculaire qui amènerait déjà à la congélation de l'eau ; la formation d'une goutte au sens macroscopique n'est pas nécessaire à la formation de cristaux de glace [Mason et Van den Heuvel (1959), Kobayashi (1965)].
- e) présence d'une impureté (hygroscopique ou non) qui peut faire agir les noyaux d'iodure d'argent comme noyaux de condensation, à une humidité non élevée (Corrin et al., 1967).

g) Explication d'une divergence entre les résultats expérimentaux

Les résultats de la comparaison, entre la théorie et l'expérience, que nous avons réalisée dans les paragraphes précédents [a) jusqu'à f)] semblent expliquer la divergence que nous avons constatée entre les seuils expérimentaux de formation de cristaux de glace par les noyaux d'iodure d'argent (cf. Introduction). Cette divergence n'est qu'apparente : elle provient du fait que l'on n'a pas tenu compte de la dimension des noyaux glaçogènes qui influence largement les conditions d'action des noyaux.

Ainsi, les résultats expérimentaux pour l'iodure d'argent ne sont directement comparables entre eux que lorsque les dimensions de noyaux utilisées sont identiques.

h) Variation du nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs en fonction des humidités de l'air

Bien que l'étude détaillée en sera reprise plus tard, après l'exposé de nos résultats expérimentaux, il ne nous semble pas inutile d'examiner déjà les travaux expérimentaux publiés jusqu'à présent afin de les comparer aux résultats théoriques exposés ci-dessus.

D'autre part, c'est à partir de cet examen que nous avons orienté notre travail expérimental, nous en fixant les buts précis.

Tout d'abord, il faut remarquer que bien peu d'expériences ont porté sur ce sujet. Nous n'ignorons certes pas que de très nombreux articles ont trait à l'établissement du spectre des noyaux actifs en fonction de la température, les noyaux étant émis par les types habituels de générateurs. Bien qu'ils ne soient pas totalement dépourvus d'intérêt, il faut replacer ces expériences dans leur cadre technique d'étude et d'amélioration des générateurs. Par la suite, nous ne nous référerons que très rarement à ces résultats *.

Katz (1961) a étudié la variation de la proportion de noyaux d'iodure d'argent actifs en fonction de la température et de l'humidité. Cette dernière était contrôlée par la production d'un nuage de gouttes de solutions aqueuses de chlorure de sodium.

Les résultats et leurs analyses ultérieures (Parnes, Katz et Sängner, 1962) indiquent que la proportion de particules actives ne dépend que de la sursaturation par rapport à la glace, la température de l'air n'affectant pas directement la proportion de noyaux actifs.

Les résultats de ces auteurs doivent être rapprochés de l'un de nos propres résultats théoriques : la variation de la proportion de noyaux actifs ne dépend directement que de la sursaturation par rapport à la glace, tant que l'humidité relative n'est pas suffisante pour amorcer la condensation de l'eau sur ces noyaux (Fig. 16). Mais, l'accord entre les résultats des auteurs et nos résultats théoriques n'est pas parfait, et certains désaccords subsistent encore, sur le plan quantitatif. Par exemple, la température de seuil de sublimation de Katz et al. est de -4°C tandis que la température de seuil de sublimation calculée est de -6°C .

* Parmi les très nombreux articles publiés, nous ne signalons que le plus récent : Davis et Steele (1968).

Edwards et Evans (1960) ont observé qu'à température constante, le nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs croissait avec le taux de détente, tandis que l'humidité relative produite par la détente était déjà sursaturante par rapport à l'eau. Cette observation est trop incomplète pour être utilisée dans la présente comparaison entre la théorie et l'expérience ; elle ne suffit pas, à elle seule, pour déterminer le mode d'action des noyaux d'iodure d'argent ainsi activés. L'augmentation du nombre peut résulter soit de l'augmentation du nombre de noyaux de sublimation, car la sursaturation par rapport à la glace croît, soit de l'augmentation du nombre de noyaux agissant en tant qu'agent de condensation-congélation, car l'humidité relative croît elle aussi.

De nombreux autres spectres de noyaux actifs en fonction de la température sont connus (cf. Note marginale de la page 101). Ils ne peuvent fournir des éléments valables pour la comparaison que nous effectuons, car ces spectres ont été déterminés seulement en présence de nuages surfondus. L'augmentation de noyaux actifs, que l'on observe lorsque la température décroît, peut s'expliquer, comme ci-dessus, par une augmentation du nombre de noyaux agissant par sublimation ou du nombre de noyaux agissant par condensation-congélation. Les deux explications sont valables, du point de vue qualitatif, pour décrire la variation expérimentalement observée. De ce fait, ces données sont seulement utilisables et utiles dans les comparaisons quantitatives entre l'expérience et la théorie. Mais, nous rencontrons là la limite même de la présente théorie basée sur la supposition que les noyaux sont parfaitement sphériques et lisses ; cette supposition est trop irréaliste pour que la théorie puisse prétendre à un accord quantitatif.

i) Effet de la dimension des noyaux sur la température de congélation

Sur ce sujet, peu de travaux ont été réalisés. Bayardelle (1955) a étudié la température de congélation de l'eau contenant de fines particules d'iodure d'argent. Pour suivre la variation de cette température en fonction de la dimension des particules

d'iodure d'argent, elle a filtré la suspension au moyen de filtres dont les pores présentaient différentes tailles, puis elle a repéré la température de congélation des filtrats. Elle a observé la variation de température de congélation des filtrats.

j) Variation de la dimension des noyaux actifs en fonction de la température

Sano, Fujitani et Maena (1956), Maruyama (1956) et de Pena (1964) ont essayé de déterminer la relation entre la température et la dimension minimale de noyaux actifs d'iodure d'argent. La relation a été déterminée dans le cas où les noyaux d'iodure d'argent sont introduits dans les nuages surfondus.

Leurs résultats sont assez concordants. Ils montrent que la dimension minimale des noyaux actifs décroît avec la température ; un noyau de rayon $500 \text{ \AA}$ est actif à -10°C , par contre un noyau de $100 \text{ \AA}$ ne devient actif qu'à -20°C .

L'interprétation de leurs résultats pose le même problème que celui évoqué ci-dessus, car la relation est déterminée à une seule humidité relative.

En collaboration avec Soulage, nous avons essayé de déterminer la variation de la dimension de noyaux actifs en fonction de l'humidité relative (Isaka et Soulage, 1966). Nous exposerons les résultats de cette étude plus tard. Nous pouvons signaler déjà que la dimension des noyaux actifs d'iodure d'argent est plus petite à la valeur de l'humidité relative permettant la condensation de l'eau sur ces noyaux qu'à la sous-saturation par rapport à l'eau où les noyaux agissent seulement par sublimation. Ceci est en accord qualitatif avec nos résultats théoriques.

§ 2 - Formation de cristaux de glace sur des substrats autres que l'iodure d'argent

Nous avons effectué ci-dessus la confrontation entre les résultats expérimentaux antérieurs et nos résultats théoriques dans le cas de l'iodure d'argent. Cette confrontation est poursuivie maintenant pour des substrats autres que l'iodure d'argent. Il n'existe malheureusement que peu de substances glaçogènes dont l'angle de raccordement soit connu. Ceci limite sensiblement le nombre de confrontations possibles entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

Nous effectuons une comparaison quantitative pour trois corps : covellite, iodure de plomb, mica.

Le Tableau I donne pour chacun la température de congélation, l'angle de raccordement et la sursaturation limite de sublimation, tels qu'ils résultent de l'expérience; ce tableau donne également les sursaturations limites de sublimation que nous avons calculées pour les nucléations cohérente et non-cohérente.

Tableau I

Substance	T_{cg}	θ	$S_{sb \text{ exp.}}$	$S_{sb \text{ min.}}$	$S_{sb \text{ max.}}$
Covellite	- 5°C	0°	113 %	105,3 %	112,9 %
PbI ₂	- 5°C	60°	115 %	200 % <	112,9 %
Mica	-20°C	18°	150 % <	150 % <	112,9 %
AgI	- 4°C	10°±2°	112 % 110 %	108,5 %	112,0 %

T_{cg} : température de congélation

θ : angle de raccordement

$S_{sb \text{ exp.}}$: sursaturation-seuil de sublimation expérimentale

$S_{sb \text{ min.}}$: sursaturation-seuil de sublimation (cohérente)

$S_{sb \text{ max.}}$: sursaturation-seuil de sublimation (non-cohérente)

a) Cas de la covellite

Pour ce corps, la température de congélation observée par différents chercheurs varie de -4°C à -7°C (Mason et Van den Heuvel, 1959). Nous avons adopté la valeur la plus fréquente : -5°C pour notre calcul du coefficient de congélation.

Selon De Witt (cf. Dorsey, 1940), l'angle de raccordement de l'eau sur la covellite est 0° ou un très petit angle non nul, suivant le traitement de la surface de covellite.

La sursaturation limite de sublimation, calculée à partir de ces valeurs, est de 105,3 % par rapport à la glace à -14°C , dans le cas de la nucléation cohérente. Elle est de 112,9 % à -14°C dans le cas de la nucléation non-cohérente.

D'après Bryant et al. (1959), la sursaturation limite de formation de cristaux de glace est constante et égale à 113 % par rapport à la glace au-dessous de -13°C , lorsque l'air reste sous-saturé par rapport à l'eau. Cette valeur expérimentale est égale à la sursaturation limite de sublimation calculée pour la nucléation non-cohérente.

Quant aux seuils de condensation-congélation, la valeur théorique de la sursaturation limite de condensation-congélation est égale à la saturation par rapport à l'eau, l'angle de raccordement étant nul. Selon l'expérience de Bryant et al., la covellite est active en tant qu'agent de condensation-congélation entre -5°C et -13°C , pour une humidité de l'air saturante par rapport à l'eau. Les sursaturations limites théorique et expérimentale sont en accord.

b) Cas de l'iodure de plomb

La température de congélation a été très souvent mesurée pour l'iodure de plomb. Ses valeurs sont très dispersées et varient de -1°C à -8°C selon les auteurs (Mason et Van den Heuvel, 1959). Nous utiliserons la valeur de -5°C dans le calcul du coefficient de congélation.

D'après Koutsky et al. (1965), l'angle de raccordement de l'eau sur l'iodure de plomb est supérieur à 60° .

A partir de ces valeurs, nous avons calculé la sursaturation limite de sublimation ; celle-ci est très élevée et supérieure à au moins 200 % par rapport à l'eau.

D'après Layton et al. (1963), Bryant et al. (1959), la valeur expérimentale de cette sursaturation limite est de 115 % au-dessous de -15°C , lorsque l'air est sous-saturé par rapport à l'eau. Cette valeur est nettement inférieure à celle calculée théoriquement.

Compte tenu du grand angle de raccordement observé, on peut prévoir facilement que le seuil théorique de condensation-congélation est aussi très élevé. Les expériences citées ci-dessus lui attribuent une valeur correspondant à une saturation ou légère sursaturation par rapport à l'eau.

Ainsi, dans le cas de l'iodure de plomb, la théorie et l'expérience sont en grave désaccord quantitatif pour les sursaturations limites de sublimation et également pour celles de condensation-congélation.

Notons que, toujours selon Koutsky et al. (1965), la condensation de l'eau sur l'iodure de plomb se produit en fait pour une sursaturation très inférieure à celle que l'on peut prévoir théoriquement. Ce résultat doit être rapproché de notre résultat. Ces auteurs supposent que le désaccord de seuil de condensation entre la théorie et l'expérience est dû à une sorte d'hétérogénéité de surface du corps. C'est une supposition qui peut aussi expliquer nos désaccords quantitatifs.

c) Cas du mica

D'après Layton et Harris (1963), pour qu'il y ait formation de cristaux de glace sur la face de clivage du mica, il faut la saturation ou une légère sursaturation par rapport à l'eau entre -20°C et -40°C . Ceci signifie que la sursaturation limite de sublimation est très élevée et supérieure à 150 % par rapport à la glace.

A partir de la température de congélation de -20°C et de l'angle de raccordement de l'eau sur le mica de 18° (Rideal, 1930), nous obtenons que la sursaturation limite de sublimation doit être, au moins, supérieure à 150 %. Ce résultat théorique n'est pas incompatible avec le résultat expérimental ci-dessus.

En ce qui concerne la sursaturation limite de condensation-congélation, la valeur de 107 % par rapport à l'eau est obtenue à partir de l'angle de raccordement de 18° par le calcul. Elle est supérieure aux observations expérimentales qui donnent des valeurs correspondant à la saturation ou une sursaturation d'au plus 103 %.

d) Cas de corps dont l'angle de raccordement n'est pas connu

Les conditions limites de température et d'humidité pour lesquelles les cristaux de glace se forment ont été déterminées expérimentalement pour de nombreuses substances autres que celles ci-dessus examinées [Bryant et al. (1959), Roberts et Hallett (1968), Gohkale et Goold (1968), Federer (1968)]. Ne connaissant pas leur angle de raccordement avec l'eau, il ne nous est pas possible de procéder à une comparaison quantitative entre les sursaturations limites théoriques et celles expérimentalement déterminées. Nous nous bornerons ci-dessous à une comparaison qualitative entre les caractéristiques expérimentales et les caractéristiques théoriques, des sursaturations limites.

La Fig. 20 représente les conditions limites pour la formation de cristaux de glace observée dans le cas de la kaolinite (Roberts et Hallett, 1968). Les valeurs de la température et de l'humidité sont différentes de celles observées pour l'iodure d'argent ; cependant, nous retrouvons les mêmes caractéristiques générales :

- les cristaux de glace se forment au-dessus d'une sursaturation limite constante, au-dessous d'une température limite (-18°C pour la kaolinite), lorsque l'air est sous-saturé par rapport à l'eau.

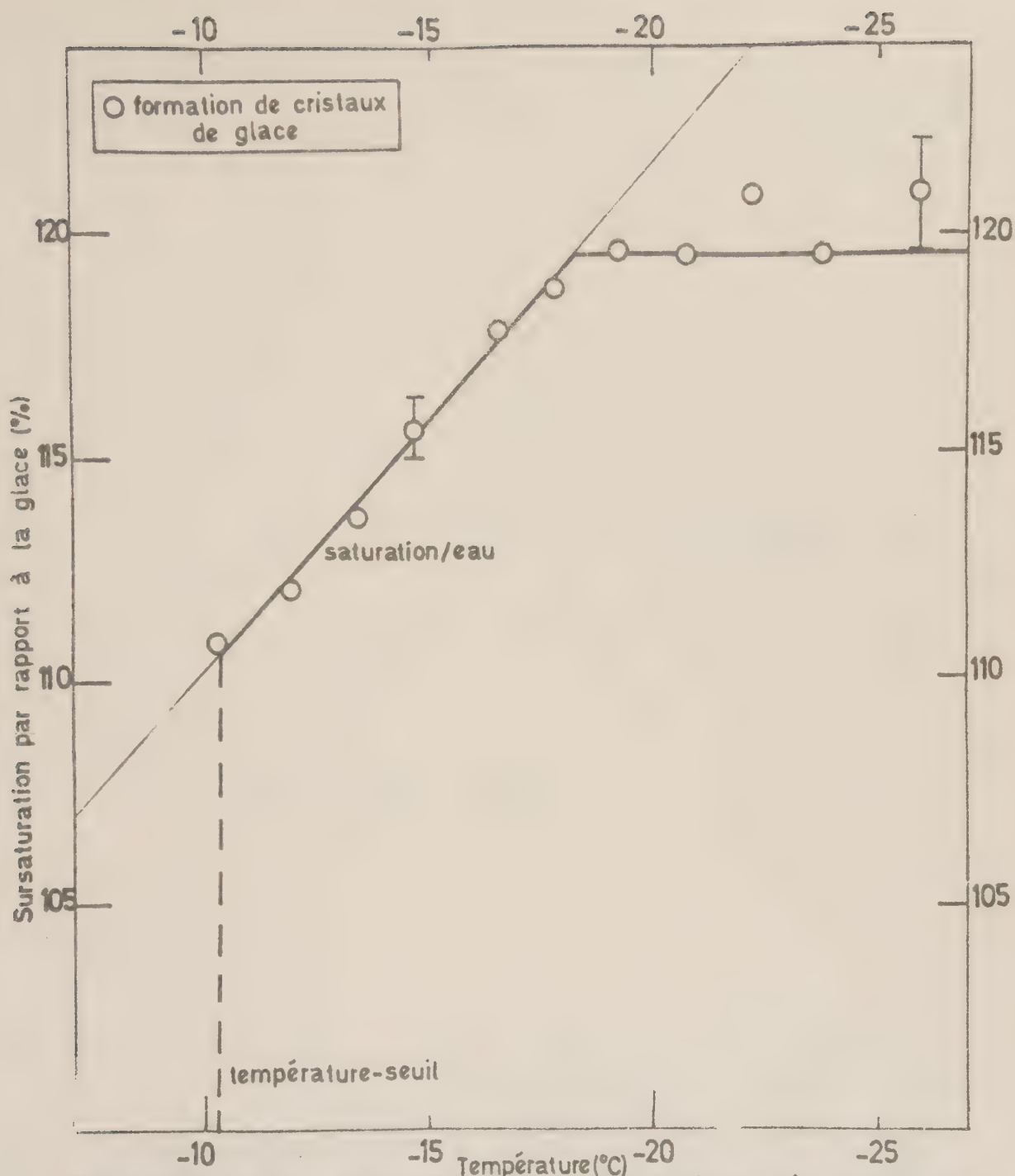


Fig. 20- Sursaturation minimale par rapport à la glace nécessaire pour la formation de glace par des particules de kaolinite (Roberts et Fallett, 1965)

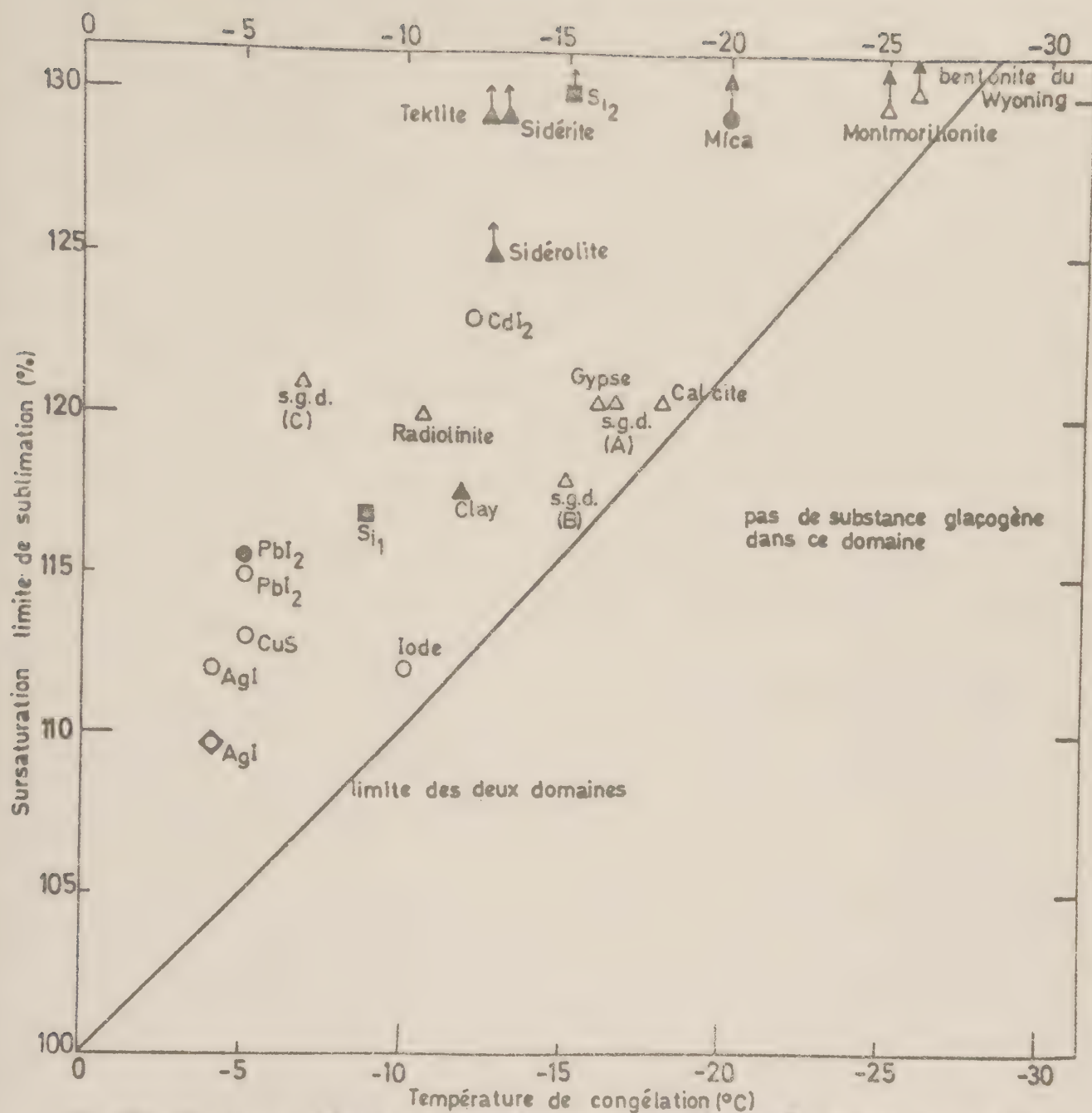


Fig.21 - Relations théorique et expérimentale entre la température de congélation et la sursaturation limite de sublimation pour divers corps glaciogènes

- Pour les températures comprises entre la température de seuil d'action du corps et la température limite ci-dessus, les cristaux de glace ne sont induits par les noyaux glaçogènes que lorsque l'air devient saturé ou sursaturé par rapport à l'eau.

Pour tous les corps pour lesquels les conditions limites sont expérimentalement connues, on retrouve ces caractéristiques communes. Pour certains corps, cependant, la formation de glace a été observée seulement au-dessus de la saturation par rapport à l'eau, et une température limite, au-dessous de laquelle les cristaux de glace se formeraient à une humidité inférieure à la saturation par rapport à l'eau, n'a pas été trouvée. Pour ces corps on peut penser que la température limite pour sublimation était trop basse et hors de la gamme de la température des expériences. Le mica dont nous parlions ci-dessus est un de ces corps.

Les caractéristiques expérimentales des conditions limites de formation de cristaux de glace mentionnées ci-dessus sont parfaitement en accord, qualitativement, avec les caractéristiques que nous avons dégagées théoriquement (cf. Fig. 9).

Nous avons réuni dans une même figure les deux facteurs expérimentaux essentiels pour l'activité glaçogène d'une substance (Fig. 21). Ces facteurs sont :

- température de congélation (ou température de seuil d'action),
- sursaturation limite de sublimation.

Dans la Fig. 21, une substance glaçogène figure par un point défini par sa température de congélation, portée en abscisses, et sa sursaturation limite de sublimation portée en ordonnées.

Par suite des résultats théoriques présentés dans le précédent chapitre, nous obtenons théoriquement qu'aucune substance glaçogène n'existe dans le domaine situé entre l'axe des abscisses et la courbe AB. Ceci exprime, avec les termes de la température de congélation et de la sursaturation limite de sublimation, l'un des résultats théoriques: la température de congélation d'une substance est toujours plus élevée que la température limite de sublimation (cf. Fig. 10, 11, 12).

Si une substance glaçogène se trouvait dans le domaine "interdit", sa température limite de sublimation serait supérieure à la température de congélation : la substance ne serait active que par sublimation.

Les points expérimentaux se répartissent, effectivement, seulement dans le domaine prévu théoriquement. Ceci montre encore qualitativement la validité de nos résultats théoriques.

Deuxième Partie

-:-:-:-:-

!
VÉRIFICATIONS EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE I - METHODES

§ 1 - But de nos expériences

A travers la comparaison, entre la théorie de la nucléation hétérogène et les expériences antérieures, que nous venons d'exposer, il apparaît que les résultats expérimentaux à notre disposition étaient nettement insuffisants pour permettre une vérification convenable. En particulier, les résultats qui portent sur la variation du nombre de particules glaçogènes actives en fonction de leur taille de l'humidité et de la température ne sont pas complets.

Pour la variation du nombre de particules glaçogènes actives, nous disposons uniquement des résultats expérimentaux de Katz (1961).

Quant à la variation de la taille minimale des particules glaçogènes actives en fonction de la température et de l'humidité, elle a été étudiée par Sano, Fujitani et Maena (1956), Maruyama (1956) de Pena (1964). Ces auteurs ont déterminé la relation entre la taille et la température pour une valeur unique de l'humidité relative, dans le cas dit "état de saturation par rapport à l'eau".

Plusieurs raisons expliquent la rareté des expériences portant sur ces variations :

- 1) le contrôle de l'humidité de l'air est particulièrement difficile à réaliser avec une précision élevée ($\pm 1\%$) lorsqu'il s'agit de l'état de sursaturation (par rapport à l'eau ou par rapport à la glace) ;
- 2) depuis Krastanow (1941), Weickmann (1951), Fournier d'Albe (1949), les noyaux glaçogènes étaient souvent considérés actifs à l'état de saturation par rapport à l'eau. Par suite, on ne s'intéressa qu'à l'action des noyaux à cet état, négligeant l'action des noyaux glaçogènes à la sous-saturation par rapport à l'eau ;

- 3) aucune étude théorique ne faisait apparaître l'importance des variations d'activité en fonction de l'humidité comme source de renseignement sur les modes d'action des noyaux glaçogènes. Par exemple, les études théoriques de Fletcher (1958) se limitaient au cas de la saturation par rapport à l'eau (cf. Introduction, p.6)

Pour remédier à l'insuffisance de résultats expérimentaux, nous avons entrepris d'étudier, nous-mêmes, expérimentalement les variations de la dimension minimale des particules glaçogènes et du nombre de particules actives en fonction de la température et de l'humidité.

Les caractéristiques que nous avons prévues théoriquement dans la deuxième Partie sont faciles à vérifier qualitativement si elles sont quelquefois difficiles à vérifier quantitativement. Il y a là un avantage non négligeable, qui a facilité nos mises au point techniques.

Pour l'étude de la taille minimale des particules glaçogènes actives en fonction de la température et de l'humidité, nous avons utilisé l'iodure d'argent. Des noyaux de ce corps étaient injectés dans des atmosphères à températures négatives connues et à humidités comprises entre les saturations par rapport à l'eau et par rapport à la glace. Les cristaux de glace créés par ces noyaux étaient moulés. Les dimensions des noyaux se trouvant dans les répliques de cristaux de glace étaient mesurées au microscope électronique, après identification de chaque noyau en tant que particule d'iodure d'argent.

Pour étudier expérimentalement la variation du nombre de particules glaçogènes actives, des noyaux d'iodure d'argent ou de diverses substances organiques étaient injectés dans des atmosphères à températures négatives connues et à humidités comprises entre les deux saturations. Les cristaux de glace créés par ces noyaux glaçogènes étaient détectés par les techniques de répliques ou de solution de sucre ; leurs nombres étaient déterminés et étudiés en fonction de la température et de l'humidité.

§ 2 - Techniques de contrôle de l'humidité

Le contrôle de l'humidité, entre la saturation par rapport à l'eau et la saturation par rapport à la glace, est un des problèmes difficile et délicat des expériences sur les noyaux glaçogènes. Ainsi, il nous semble utile de procéder à un rapide inventaire des techniques employées jusqu'ici avant d'indiquer la technique que nous avons développée.

A notre connaissance, il existe quatre méthodes principales pour contrôler l'humidité à l'état de sursaturation par rapport à la glace :

- 1) la méthode de la chambre à détente,
- 2) la méthode de la chambre à diffusion,
- 3) la méthode de Bryant et al. (1959),
- 4) la méthode de Katz (1961).

1) La chambre à détente semble, à première vue, la mieux adaptée au contrôle de la température et en particulier de l'humidité. La température et l'humidité de l'air, après détente rapide, sont calculées à partir de leurs valeurs initiales et du taux de détente

l'air, à l'aide de l'équation de détente adiabatique sèche (éventuellement humide).

Mais, la chambre à détente présente, dans le cas de nos expériences, deux difficultés. La première concerne le calcul de la température et par suite celui de l'humidité. La seconde est due à la variation rapide de la température et de l'humidité.

- a) Au cours de la détente de l'air, les parois, qui sont à une température plus élevée que l'air de la chambre, transmettent une certaine quantité de chaleur à cet air. De plus, la chaleur latente de condensation (sublimation) de la vapeur d'eau peut intervenir. De ce fait, la détente n'est pas parfaitement adiabatique ; la température finale exacte après détente doit être calculée d'après une équation de détente adiabatique, en tenant compte d'un terme correctif. La valeur du terme correctif dépend étroitement des hypothèses faites par l'expérimentateur. Par exemple, Fournier d'Albe (1949) a déduit expérimentalement ce terme correctif, mais en supposant que la formation de nuage par condensation de vapeur d'eau sur des noyaux de condensation se produit à l'état de saturation par rapport à l'eau dans la chambre à détente (ce qui est contestable).

D'autre part, en supposant connues exactement les valeurs initiales de la température et de l'humidité, on s'aperçoit qu'une imprécision d'un degré sur la température finale entraîne une imprécision d'environ 10 % sur la valeur de l'humidité relative finale. Par conséquent, la méthode de la chambre à détente n'est pas appropriée pour un contrôle fin de l'humidité.

- b) La seconde difficulté est de toute autre nature. En fin de détente, la température s'élève très rapidement tandis que l'humidité diminue, tout ceci se déroulant en moins d'un dixième de seconde. De ce fait, les conditions d'action des noyaux glaçogènes ne sont réalisées que pendant un temps

extrêmement court et il se peut que tous les noyaux glaçogènes actifs n'aient pas suffisamment de temps pour agir.

Soulage(1959) a effectué des mesures comparatives du pouvoir glaçogène naturel en utilisant une chambre à détente type Warner (Warner, 1957) et une chambre à mélange (Soulage, loc. cit.). Ses résultats montrent qu'à température fixe, le nombre de cristaux de glace obtenus par la chambre à détente est généralement inférieur au nombre de cristaux de glace obtenus par la chambre à mélange. Les premiers ne s'approchent de ces dernières valeurs que lorsque l'humidité relative calculée dépasse, dans la chambre à détente, une valeur très élevée (230 % par rapport à l'eau).

2) Le principe de fonctionnement de la chambre à diffusion est bien connu [Mason et Van den Heuvel (1959), Katz et Ostermier (1967)].

La partie principale de la chambre est constituée de deux plaques horizontales séparées l'une de l'autre par quelques centimètres. Chacune est recouverte par une pellicule d'eau ou de glace se faisant face. La température de la plaque supérieure est, selon les cas, plus ou moins élevée que la température de la plaque inférieure.

Il en résulte une diffusion de vapeur d'eau de la plaque chaude à la plaque froide par diffusion thermique (liée au gradient vertical de température) et par diffusion ordinaire (liée à la différence de concentration). Le champ de tension de vapeur entre les deux plaques étant établi par diffusion, est une fonction linéaire de la distance à la plaque chaude, alors que la tension de vapeur d'eau saturante est une fonction exponentielle de la température. De ce fait, il se produit donc une sursaturation entre les deux plaques.

Cette sursaturation et la température sont fonction de la distance à la plaque chaude et de la hauteur de la couche d'air entre les deux plaques.

La chambre à diffusion a été utilisée dans l'étude de noyaux glaçogènes, pour la première fois par Schaefer. Mais Schaefer utilisait cette technique comme simple moyen d'humidification sans contrôle précis de l'humidité (Schaefer, 1954).

Plus tard (1959), Mason et Van den Heuvel ont essayé la méthode de diffusion en vue du contrôle de la sursaturation, dans une expérience portant sur la sursaturation limite de l'iodure d'argent.

Cette méthode est parfaitement adaptée pour l'étude de la saturation limite de nucléation de cristaux de glace. Mais, la variation continue de la température et de l'humidité avec la distance des plaques ne facilite guère son emploi dans des expériences où l'on s'intéresse à la proportion de particules glaçogènes actives pour une température et une humidité données. Il faudrait aussi faire intervenir le phénomène de la diffusiophrèse de particules. De plus, la méthode semble difficile à appliquer pour étudier l'action de noyaux au-dessus de la sursaturation limite de nucléation, les champs de température et d'humidité étant perturbés par les premiers cristaux.

3) La méthode de Bryant et al. (1959) est basée sur le refroidissement local d'une petite surface placée dans des atmosphères à humidité relative connue. Connaissant la différence de température entre la surface refroidie et l'air, on calcule la sursaturation effective de la tension de vapeur d'eau régnant dans l'atmosphère, par rapport à la surface refroidie. La méthode a été ensuite très employée par plusieurs chercheurs (cf. Introduction) pour déterminer la sursaturation limite d'action de noyaux glaçogènes lorsque ces derniers sont suffisamment gros, afin que l'on puisse considérer que le support a une influence négligeable sur leur action. Mais, pour de très fines particules (de 1.000 Å à 100 Å), l'effet du support sur leur action est inconnu et difficile à apprécier (Soulage, 1965).

Il faut noter que l'apparition des premiers cristaux modifie le champ de tension de vapeur, ce qui peut empêcher l'action de certains noyaux glaçogènes entourant les cristaux formés.

4) Par rapport aux trois méthodes citées ci-dessus, la méthode de Katz (1961), peut apparaître comme plus rudimentaire dans son principe. Elle consiste à introduire un nuage de gouttes de solutions aqueuses, en l'occurrence une solution de chlorure de sodium, dans une chambre froide.

Lorsqu'un nuage de gouttes d'une solution aqueuse de chlorure de sodium (pour une certaine concentration donnée de chlorure de sodium) est introduit dans une chambre froide, il s'en suit l'un des deux phénomènes suivants :

- soit (cas 1) les gouttes s'évaporent en humidifiant l'air si la tension de vapeur d'eau régnant dans la chambre froide est sous-saturante par rapport à la solution; alors la concentration du soluté croît ;
- soit (cas 2) les gouttes croissent en abaissant l'humidité de l'air, si celle-ci est sursaturante par rapport à la solution ; alors la concentration du soluté diminue.

La tension de vapeur d'eau saturante par rapport à la solution dépend de la concentration du soluté, l'augmentation de celle-ci entraînant la diminution de la première. Ainsi, dans une chambre froide, lorsqu'il y a un flux continu de gouttes d'une solution, pour une certaine concentration donnée de chlorure de sodium, dans le cas 1, l'air s'humidifie, dans le cas 2 il se dessèche jusqu'à ce qu'il y ait un équilibre de tension de vapeur d'eau entre l'air et les gouttes de solution aqueuse. Par conséquent, on peut s'attendre à ce que l'humidité de l'air atteigne approximativement la valeur déterminée par la concentration initiale de soluté, lorsque la chambre froide est humidifiée par un flux continu de gouttes de cette solution. Katz (1961) considère que l'humidité sera contrôlée, de cette façon, à 2 % près.

Dans notre expérience, nous appliquerons cette dernière méthode, pour faire varier l'humidité relative de la chambre froide, pour les raisons suivantes :

- a) avec cette méthode, la température de l'air dans la chambre froide, est plus stable et plus uniforme que dans les méthodes 1) et 2) ;
- b) l'humidité relative saturante par rapport à la solution dépend peu de la température, dans le cas des solutions auxquelles la loi de Raoult est approximativement applicable. La température des gouttes de rayon de 20μ à 10μ devient rapidement égale à celle de l'air, la chaleur latente d'évaporation ou de condensation accélérant ce processus ;
- c) la détection de cristaux de glace créés par des noyaux glaçogènes peut être faite par les méthodes habituelles des solutions de sucre et des répliques, ce qui ne peut être réalisé avec les méthodes 1) et 2) ;
- d) il n'y a pas de variation de l'humidité relative. Nous évitons là un des inconvénients techniques de la chambre à détente ;
- e) nous voulons étudier l'aspect qualitatif de l'action glaçogène des noyaux, c'est-à-dire la différence éventuelle entre les actions à l'état de saturation par rapport à l'eau et à l'état de sous-saturation par rapport à l'eau. Par suite, une certaine imprécision de l'humidité relative peut être admise.

En conséquence, la méthode des pulvérisations de solutions aqueuses nous semble la mieux adaptée, des 4 méthodes ci-dessus, au sujet expérimental que nous allons étudier.

Katz (1961) a utilisé une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Nous avons préféré utiliser, de notre côté, une solution aqueuse de glycérine. En effet :

- a) lorsque l'on prend une solution de chlorure de sodium, les cristaux de chlorure de sodium restant sur le film de formvar après évaporation de l'eau peuvent gêner l'observation au microscope électronique des particules glaçogènes ou l'opération de développement des particules d'iodure d'argent (si les noyaux sont issus de ce corps)
- b) bien que la tension de vapeur de la glycérine soit faible (10 mb à 167,2°C), les fines gouttes de glycérine restant sur le film immédiatement après la préparation des répliques, peuvent s'évaporer complètement sans laisser de trace, si on chauffe les films portant les répliques au moyen d'une lampe infrarouge ;
- c) la glycérine est un des liquides utilisés habituellement pour éviter la formation du givre sur les parois de la chambre froide ; il ne lui a jamais été attribué d'effet désactivant sur les noyaux glaçogènes contrairement à certaines vapeurs de substances organiques qui ont un effet désactivant (Pirstein, 1960) ou modifient la forme des cristaux de glace (Kobayashi, 1956)
- d) lorsque la concentration de glycérine est faible, le taux de diminution de la tension de vapeur d'eau saturante par rapport à la solution, satisfait approximativement la loi de Raoult ;
- e) l'utilisation de solutions aqueuses d'électrolytes est toujours à éviter dans des expériences avec des noyaux glaçogènes. De nombreuses expériences [de Pena, Iribarne et de Achavel (1962), Bigg (1953), etc...] ont montré

que des gouttes de solutions d'électrolytes à très faible concentration font apparaître des cristaux de glace à des températures aussi élevées que -15°C , lorsqu'elles sont introduites dans la chambre froide. Notons, toutefois, qu'il existe des désaccords sérieux entre les résultats obtenus par différents chercheurs (Pruppacher et Neiburger, 1963).

§ 3 - Chambre à nuages

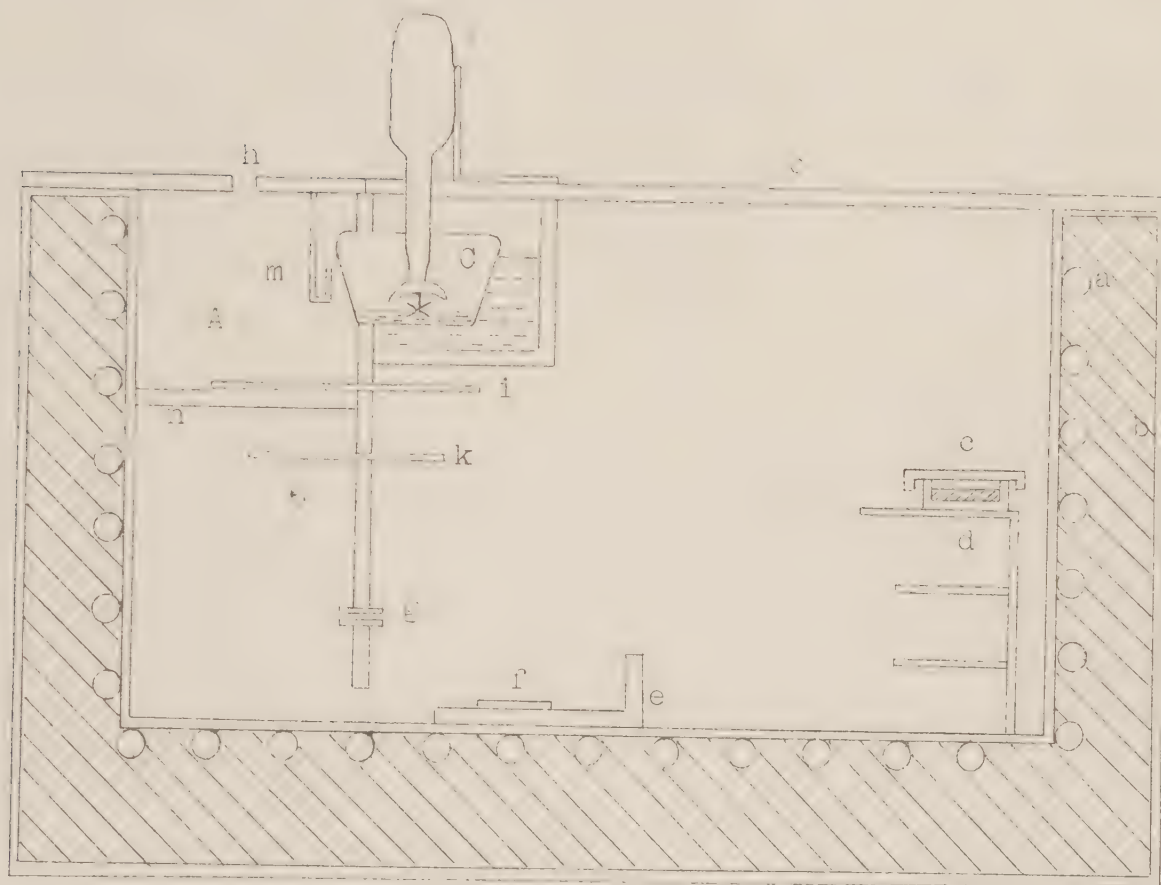
Une chambre à nuages (20 x 15 x 40 cm³) est aménagée à une extrémité d'une cuve de 100 litres (Fig. 22). La température de la cuve est conditionnée par un dispositif frigorifique à ébullition de fréon, sous pression constante. Les noyaux glaçogènes sont introduits dans la chambre à nuages pour tester leur activité ; l'autre partie de la cuve est utilisée pour les opérations nécessaires à la préparation des répliques ou à la détection des cristaux de glace.

La chambre à nuages est composée de trois parties A, B et C ; les parties A et B sont séparées par une plaque coulissante en plexiglas et la partie C est utilisée pour la production de certains nuages.

La chambre est recouverte par une plaque en plexiglas transparent. La plaque coulissante est placée au niveau au-dessous duquel la température de l'air n'est plus perturbée par les turbulences créées par le mixeur, dont le rôle sera précisé ci-dessous.

L'humidification est effectuée par pulvérisation d'un nuage de gouttes d'eau distillée ou de solution aqueuse de glycérine, au moyen du mixeur, dans la partie C de la chambre à nuages. Lorsque le mixeur fonctionne, de fines gouttes se produisent dans la cuve C. La turbulence créée par le mixeur les amène à diffuser de la cuve C dans

Fig. 22 - REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA CHAMBRE A NUAGES
(échelle arbitraire)



- | | |
|--|---|
| a : circuit frigorifique | h : trou pour l'introduction d'une ampoule |
| b : calorifuge | i : plaque coulissante en plexiglas |
| c : boîte de Petri avec le chloroforme | j : mixeur pour pulvérisation des solutions aqueuses de glycérine |
| d : boîte en plexiglas pour séchage des films de formvar | k : thermomètre |
| e : support de lames de verre | m : capteur de grosses gouttes |
| f : lames de verre avec grille et film de formvar | n : joint de caoutchouc |
| g : trou pour l'introduction des noyaux | o : plaque en plexiglas |

dans la cuve A, à travers une étroite ouverture (0,5 x 5 cm²). Lorsque la plaque coulissante est retirée, les gouttes descendent au fond de la cuve B, à travers la couche d'air stable. Ainsi, un flux continu de gouttes de nuage de liquide alimente en vapeur d'eau les cuves A et B et les humidifie.

Le flux de gouttes ainsi produit dépend de la position des ailes du mixeur par rapport à la surface du liquide. La hauteur appropriée du niveau du liquide est déterminée en faisant varier ce niveau et en observant à l'oeil nu le flux dans un faisceau de lumière. Un flux important de gouttes est créé lorsque les ailes du mixeur affleurent la surface du liquide.

L'abaissement du point de fusion de la solution, dû à la présence de glycérine, n'est pas suffisant pour que l'on puisse maintenir la solution à l'état liquide, à des températures de l'ordre de -15°C à -25°C ; les concentrations en glycérine étant très faibles. De ce fait, la solution de glycérine à pulvériser doit être maintenue à 0°C ou à une température positive voisine de 0°C ; pour ceci, le récipient contenant le liquide baigne dans un mélange d'eau et de glace. Par conséquent, la température de l'air de la cuve C est voisine de 0°C, et par suite lorsque le mixeur fonctionne, cet air se mélange à l'air existant dans la partie supérieure de la chambre à nuages. Il en résulte que la température varie avec la hauteur ; par exemple, lorsque la température de la cuve est réglée à -21°C, la température de l'air sous le couvercle est de -5°C, et au niveau de la plaque coulissante de -21°C. Seule, la partie de la chambre au-dessous de cette plaque est utilisée.

§ 4 - Procédure expérimentale

Lorsque l'air de la chambre à nuages est humidifiée au moyen d'une ampoule entourée de gaze humide (Soulage, 1957), il n'est pas nécessaire de prendre d'autres précautions particulières que

celles décrites par l'auteur. Nous commençons par humidifier la chambre à nuages, ensuite nous y introduisons, au moyen d'une seringue en verre, un volume de 50cc à 100cc d'air pollué de fins noyaux glaçogènes préparés dans un flacon de 10 litres. Avec cette méthode d'humidification, la volatilisation des noyaux n'est jamais effectuée directement dans la chambre à nuages, car le nombre des cristaux créés serait trop élevé.

Les cristaux produits par les noyaux sont recueillis pendant un temps variant d'une à deux minutes, sur des lames de verre préparées pour la détection de cristaux de glace et refroidies dans la chambre à nuages. La méthode des répliques est exposée ci-dessous. A chaque introduction des noyaux dans la chambre à nuages, plusieurs lames de verre sont successivement introduites. Le nombre de cristaux recueillis sur les lames de verre décroît rapidement en fonction du temps, après être passé par un maximum. Sur la 5ème ou 6ème lame de verre, le nombre de cristaux de glace est très faible.

Lorsque nous humidifions la chambre à nuages par pulvérisation d'eau distillée ou d'une solution aqueuse de glycérine, nous commençons par humidifier la cuve A, séparée de la cuve B par la plaque coulissante fermée. Après un certain temps (environ 3 minutes), la plaque est retirée, et la cuve B est alors humidifiée. Mais, les noyaux glaçogènes sont introduits dans la cuve B, soit par volatilisation directe soit par introduction au moyen d'une seringue, lors de l'humidification de la cuve A. Ce procédé est adopté, pour éviter l'occurrence d'une sursaturation momentanée par mélange de l'air chaud humide de la cuve C et de l'air froid de la cuve A ; cette sursaturation pourrait activer des noyaux normalement inactifs à l'état de sous-saturation. Quand l'air est suffisamment mélangé et que la distribution verticale de température est établie dans la cuve A, le risque de sursaturation parasite diminue considérablement.

§ 5 - Production de noyaux glaçogènes

De fines particules de substances glaçogènes sont préparées par recristallisation dans l'air, après volatilisation de ces substances sur les spires chauffées d'un fil de nikrome ou de platine.

Pour déposer sur les spires une quantité connue inférieure à $5 \cdot 10^{-4}$ g de substances glaçogènes, on utilise des solutions aqueuses ou non-aqueuses de ces substances. Un petit volume connu de solution est déposé sur les spires ; on attend que le solvant s'évapore totalement ; à la fin de l'évaporation, on a de fins cristaux de solutés recristallisés sur les spires du fil de nickrome ou de platine.

Un solvant approprié est choisi pour chacune des substances glaçogènes considérées ; pour le phloroglucinol, on utilise de l'eau distillée, pour le phénazine du chloroforme, etc^{*}...Quant à l'iodure d'argent, pour lequel il existe peu de solvant, nous avons utilisé la pyridine. Selon Von Laszcynsky (cf. International Critical Tables, 1929), 0,1g d'iodure d'argent est soluble dans 100g de pyridine à 10°C et 7,9g à 121°C. A notre connaissance, ce solvant n'avait jamais été utilisé jusqu'ici pour la production de noyaux d'iodure d'argent.

Les quantités de substances glaçogènes déposées sont totalement volatilisées sur le fil de la résistance porté électriquement au rouge. La volatilisation est effective soit dans un flacon en verre de 10 litres (rempli d'air sec filtré), soit directement dans la partie B de la chambre à nuages. En maintenant constantes les conditions de volatilisation, on peut s'attendre à la production d'un nombre de noyaux glaçogènes approximativement constant d'une expérience à une autre, pour une même quantité de substance volatilisée.

* Tous les produits chimiques utilisés étaient de marque Fluka ou Prolabo et "pour analyse chimique".

§ 6 - Détection des cristaux de glace et préparation des répliques pour examen au microscope électronique

Les cristaux de glace créés par les noyaux glaçogènes actifs sont détectés soit par la méthode des solutions de sucre, soit par la méthode des répliques.

La méthode des solutions de sucre (Bigg, 1956 ; Admirat, 1962) consiste à recueillir des cristaux de glace dans une solution aqueuse de sucre très concentrée (130 % en poids) et maintenue en surfusion. Les cristaux de glace ayant précipité dans la solution croissent lentement et deviennent finalement visibles à l'oeil nu.

La méthode des répliques (Kobayashi, 1955 ; Schaefer, 1962) consiste à rouler des empreintes de cristaux de glace précipités sur un film mince plastique. Le nombre de répliques de cristaux de glace est compté sur le film au moyen d'un microscope optique. Le détail de cette technique sera décrit ci-dessous, car une variante a dû être spécialement mise au point pour l'examen de noyaux au microscope électronique.

Les deux méthodes ci-dessus donnent des nombres de cristaux de glace concordants, pour une même quantité de substance volatilisée. La méthode des solutions de sucre est employée généralement pour la détection d'un faible nombre de cristaux de glace (de 0 à 1.000 dans la chambre à nuages), et la méthode des répliques pour la détection d'un nombre élevé de cristaux de glace (10^4 à 10^6 dans la chambre à nuages).

Les répliques de cristaux de glace pour examen au microscope électronique sont préparées selon le procédé suivant :

- a) un film de collodion est réalisé, selon la méthode habituelle, sur une surface d'eau distillée, puis il est recueilli sur une fine grille en cuivre (dimension 2 x 4 cm²) disposée sur une lame de verre ;

- b) le film ayant été séché à l'abri des poussières, l'ensemble film-grille-lame de verre est trempé dans une solution de formvar à 0,035 % dissout dans du chloroforme ; après quoi, la lame est retirée de la solution et séchée en évitant le dépôt de poussières sur le film de formvar ;
- c) le film de formvar ainsi préparé est introduit dans la cuve froide, et refroidi (en prenant la précaution d'éviter la condensation de l'eau ou la formation de givre sur le film) ;
- d) lorsque la lame de verre avec sa grille et son double film est suffisamment froide, elle est introduite dans la chambre à nuages pour recueillir les cristaux de glace créés par les noyaux ;
- e) après un certain temps (environ 2 minutes), la lame de verre est retirée de la chambre à nuages et placée dans une boîte de Pétri, à l'intérieur de laquelle est fixé un morceau de feutre imbibé de chloroforme. Le chloroforme condense sur le film, ramollit la couche de formvar dans laquelle s'enfoncent les cristaux ;
- f) la lame de verre est placée dans une boîte sèche et froide ; le chloroforme s'évapore, les cristaux de glace disparaissent par sublimation laissant leurs empreintes dans le film de formvar ;
- g) la lame de verre est retirée, en évitant la condensation de l'eau sur le film, lors de son contact avec l'air extérieur.

Les opérations de c) à f) sont effectuées dans la cuve froide.

Le film à deux couches (collodion et formvar) a l'avantage d'être plus résistant, à un excès éventuel de condensation de chloroforme, que le film de formvar unique utilisé par de Pena (1964). De plus, il est moins entaché de poussières ; le film de formvar n'étant pas mis en contact avec la surface de la lame de verre.

Pour le simple comptage des cristaux de glace, nous utilisons les films préparés directement sur la lame de verre sans grille. La grille n'est nécessaire que pour des répliques destinées à un examen au microscope électronique.

§ 7 - Identification de particules d'iodure d'argent

Lorsque les répliques de cristaux de glace sont préparées, il reste à les examiner au microscope électronique pour mesurer les noyaux glaçogènes qui ont induit les cristaux.

Malgré les précautions prises pour empêcher le dépôt de poussières, il s'en trouve tout de même dans des répliques. Ces poussières, de quelques centaines d'angstroems, peuvent être prises pour des noyaux glaçogènes. De ce fait, une identification de ceux-ci dans les répliques est nécessaire, afin d'être certain de ne mesurer les dimensions que de tels noyaux.

Le problème de l'identification n'est partiellement résolu que pour l'iodure d'argent. Certains chercheurs [par exemple de Pena, (1964), Maruyama (1956), Kobayashi (1955)] ont utilisé la méthode de la diffraction électronique ou la méthode basée sur la transformation des particules sous un faisceau intense d'électrons.

Ces méthodes présentent un inconvénient : il n'est pas possible de réaliser avec elles l'examen de toutes les particules existant dans un cristal de glace ; la contamination des particules qui se produit au cours de l'observation empêche rapidement d'obtenir leur diagramme de diffraction. D'autres sont opaques et ne donnent pas de diagramme. Par exemple de Pena (1964), a réussi seulement à identifier une dizaine de particules d'iodure d'argent parmi



Fig. 10. - Particules d'iodure d'argent après traitement par un révélateur photographique.



Fig. 11. - Particules d'iodure d'argent après traitement par un révélateur photographique.

c) l'ombrage fixe les particules à l'endroit où elles se trouvent après la sublimation des cristaux de glace et empêche leur déplacement au cours de l'opération de développement.

Selon Koenig, on pourrait identifier, par sa méthode, les particules d'iodure d'argent dont le rayon est supérieur à $100 \text{ \AA}$.

Mais, d'après nos observations, la taille minimale des particules d'iodure d'argent que l'on peut identifier avec certitude correspond à une valeur du rayon de $200 \text{ \AA}$, ceci pour des photos telles que celle de la Fig. 23-a, dans laquelle plusieurs particules sont présentes.

Malgré cette restriction, nous avons choisi la méthode de Koenig, pour mesurer et identifier les particules d'iodure d'argent ayant induit des cristaux de glace, dans nos expériences, car elle est momentanément la seule permettant de mesurer des noyaux étant, avec certitude, des noyaux d'iodure d'argent et permettant de détecter tous les noyaux de rayon supérieur à la valeur ci-dessus.

CHAPITRE II : RESULTATS EXPERIMENTAUX

§ 1 - Observations de répliques de cristaux de glace au microscope électronique

Des répliques de cristaux de glace ont été préparées dans les trois conditions suivantes :

- A) une température de -21°C et une humidification par la méthode de l'ampoule,
- B) une température de -24°C et une humidification par pulvérisation de solution aqueuse de glycérine (fraction molaire de 0,025),
- C) une température de -26°C et une humidification par pulvérisation de solution aqueuse de glycérine (fraction molaire de 0,05).

Ces trois conditions ont été choisies pour la raison suivante : si l'on admet que l'humidité de l'air est saturante par rapport aux gouttes d'eau ou de solutions aqueuses de glycérine, la sursaturation par rapport à la glace a approximativement la valeur de 123 % pour ces trois conditions.

Nous avons examiné, au total, 542 répliques de cristaux de glace préparées dans les trois conditions ci-dessus ; les cristaux étant induits par les noyaux d'iodure d'argent. Elles se répartissent comme suit : 229 répliques correspondant à la condition A, 132 répliques à la condition B et 181 répliques à la condition C. L'observation a été effectuée avec les microscopes électroniques : JEM-7A du Laboratoire de Physique du Solide de la Faculté des Sciences de Toulouse et Siemens du Laboratoire de Zoologie de la Faculté des Sciences de Clermont.

La Fig. 24-a montre une des répliques traitées par le révélateur photographique après ombrage au chrome. Le cristal de glace représenté par cette réplique est dû à un noyau d'iodure d'argent ayant agi dans les conditions A. Au centre de la réplique, nous apercevons un filament d'argent provenant de la réduction de la particule d'iodure d'argent. L'image agrandie du filament d'argent est donnée par la Fig. 24-b. L'ombre de la particule d'iodure d'argent avant sa réduction permet d'apprécier sa dimension, comme nous l'avons déjà dit. Dans cette réplique, il n'existe aucune autre particule d'iodure d'argent visible avec un grossissement de 2×10^4 .

Dans certains cas, les particules d'iodure d'argent identifiables se trouvent loin du centre des répliques de cristaux (Fig. 25). Il est possible que ces particules d'iodure d'argent décentralisées soient tout de même les noyaux d'iodure d'argent ayant provoqué la formation de cristaux de glace observés. Les particules d'iodure d'argent peuvent ne pas se trouver au centre des répliques, par suite d'une croissance asymétrique des cristaux de glace, ou par suite de leur déplacement au cours de la sublimation de la glace, etc... L'hypothèse que les particules décentralisées soient les noyaux ayant créé les cristaux est d'autant plus vraisemblable, que l'on ne retrouve aucune autre particule d'iodure d'argent dans les mêmes répliques. Toutefois, on ne peut exclure que des particules d'iodure d'argent soient parfois captées par des cristaux de glace au cours de leur croissance, car l'on trouve des répliques de cristaux contenant plus d'une particule d'iodure d'argent. La proportion de telles répliques est faible.

Il existe une autre catégorie de répliques dans lesquelles on ne trouve aucune particule d'iodure d'argent. L'examen de ces répliques est effectué, généralement, avec un grossissement allant jusqu'à 4×10^4 , et quelquefois plus. Ce grossissement correspond, pour une particule de 200 Å de diamètre, à une image sur l'écran

d'un diamètre de 0,8 mm. Mais, pour ces grossissements, on a certaines difficultés à examiner correctement toute la surface de la réplique d'un cristal, cette surface pouvant atteindre un diamètre de 40 μ . On ne peut, par suite, exclure le risque d'un mauvais balayage de cette surface.

Cependant, étant donné que les cristaux de glace n'apparaissent qu'après l'introduction de noyaux d'iodure d'argent dans la chambre à nuages, on conçoit mal que des cristaux soient apparus sans intervention de noyaux glaçogènes actifs. En conséquence, il est tout à fait probable que les particules d'iodure d'argent ayant provoqué la formation des cristaux sans particule identifiable aient une taille inférieure à la taille minimale d'identification (200 Å de rayon).

La proportion de ces répliques sans particule d'iodure d'argent identifiable varie selon les conditions de formation des cristaux. Dans la condition A, cette proportion est de 68,6 % par rapport au nombre de répliques examinées, elle est de 19,7 % pour la condition B et de 18,8 % pour la condition C.

Les formes normales de répliques de cristaux de glace sont hexagonales (Fig. 24-a et 25) et rectangulaires (Fig. 25). La forme rectangulaire peut provenir de cristaux de glace en forme de colonne hexagonale qui se sont renversés sur une face prismatique et ont été moulés dans cette position.

Les autres formes de répliques que nous avons observées sont irrégulières ; leur proportion n'est pas très élevée. Par exemple, la Fig. 27 montre une réplique presque circulaire, avec une partie saillante à bord rectiligne. Une particule d'iodure d'argent développée se trouve dans cette réplique, près de son centre. Nous ne pouvons dire s'il s'agit là d'une réplique provenant d'une goutte congelée par le noyau d'iodure d'argent qui commençait à développer une face cristalline, ou d'une réplique d'un cristal de forme hexagonale dont seule la partie centrale fut moulée. Il faut noter que l'on trouve fréquemment des répliques hexagonales avec un cercle

interne (Fig. 24-a). Le risque d'un moulage partiel ne peut être exclu, étant données la minceur du film de formvar et sa surface imparfaitement plane. Néanmoins, l'observation directe au microscope optique des cristaux de glace dans la cuve froide ne révèle pas cette forme.

Il est à noter que nous avons observé les formes circulaires dans les conditions B et C, c'est-à-dire lorsque la chambre à nuages était humidifiée avec la solution aqueuse de glycérine.

§ 2 - Distribution dimensionnelle des particules d'iodure d'argent dans nos expériences

L'observation des répliques de cristaux de glace au microscope électronique nous ont permis de mesurer les dimensions des particules d'iodure d'argent identifiées, afin d'établir leur distribution dimensionnelle pour les conditions A, B et C.

Cette distribution est reproduite dans le tableau II qui donne successivement :

- le nombre de répliques examinées : $N_{\text{rép.}}$;
- le nombre de répliques contenant des particules d'iodure d'argent identifiables : $N'_{\text{rép.AgI}}$;
- le nombre de répliques sans particules d'iodure d'argent identifiables : $N_{\text{rép.s.AgI}}$;
- le nombre de répliques pour lesquelles la dimension des particules a été mesurée : $N''_{\text{rép.AgI}}$.

Tableau II

Condition	$N_{\text{rép.}}$	$N'_{\text{rép.AgI}}$	$N_{\text{rép.s.AgI}}$	$N''_{\text{rép.AgI}}$
A	229	73	156	65
B	132	106	26	93
C	181	147	34	103



Fig. 24-a - Réplique de cristal de
glace hexagonal



Fig. 24-b - La même particule
agrandie



Fig. 25 - Réplique de cristal de
glace ($T = -26^{\circ}\text{C}$; $H = 95\%$)



Fig. 26 - Réplique de cristal de
glace rectangulaire
($T = -24^{\circ}\text{C}$; $H = 97,1\%$)



Fig. 27 - Réplique de cristal de
glace irrégulière
($T = -26^{\circ}\text{C}$; $H = 95\%$)

Notons la différence entre le nombre de répliques contenant des particules identifiables et celui de répliques pour lesquelles la dimension des particules a été mesurée ; cette différence est due au fait que nous avons dû écarter les répliques contenant plus d'une particule d'iodure d'argent, et celles pour lesquelles l'ombre de chaque particule était inexistante. Ceci se produisait lorsque la particule était dans l'ombre créée par certaines irrégularités du relief du film.

Etablissons maintenant, les distributions dimensionnelles des particules d'iodure d'argent identifiées.

La Fig. 28 montre les courbes de fréquences cumulées obtenues pour les dimensions des particules d'iodure d'argent identifiées dans les trois conditions. En abscisses est porté le logarithme du rayon mesuré en Å de la particule, en ordonnées le pourcentage cumulé du rapport du nombre de particules ayant un rayon supérieur à R au nombre total de particules mesurées.

Dans le cas A, une proportion de 22 % de particules ont un rayon supérieur à 1.000 Å et une proportion de 60 % ont un rayon supérieur à 500 Å. La dimension minimale des particules détectées a été de l'ordre de 250 Å.

Dans le cas B, une proportion de 33 % de particules ont un rayon supérieur à 1.000 Å et une proportion de 82 % ont un rayon supérieur à 500 Å. La dimension minimale des particules identifiées est encore de l'ordre de 250 Å.

Dans le cas C, une proportion de 48 % de particules ont un rayon supérieur à 1.000 Å et une proportion de 80 % ont un rayon supérieur à 500 Å. La taille minimale de particules identifiées est de l'ordre de 250 Å.

Ainsi, la proportion de particules d'iodure d'argent actives de petite taille est plus élevée dans la condition A que dans les conditions B et C. Par contre, on peut noter qu'entre les conditions B et C, la différence de la proportion, en fonction du rayon, de particules actives est moins importante qu'entre A et B ou A et C. Les courbes de fréquences cumulées en fonction du rayon de particules obtenues pour B et C sont semblables, sauf dans la partie correspondant aux particules ayant un rayon d'environ 1.000 Å. L'écart n'est sans doute pas significatif : il peut provenir de la taille réduite (du point de vue statistique) de l'échantillon de particules observées.

Seules les répliques contenant des noyaux d'iodure d'argent identifiés ont été prises en considération pour établir les courbes de la Fig. 28.

Mais, d'une part, comme nous l'avons noté précédemment dans le cas très favorable, on ne peut identifier, par la méthode de Koenig, que les particules d'iodure d'argent dont le rayon est supérieur à 200 Å. D'autre part, il est tout à fait probable que tous les cristaux de glace étaient créés par action de noyaux d'iodure d'argent, même s'ils ne contiennent pas de noyaux identifiables (cf. § 1).

En conséquence, il est intéressant d'établir les courbes de fréquence cumulée des répliques en fonction du rayon de leur noyau, en tenant compte non plus du nombre de noyaux identifiés, mais du nombre total de répliques de cristaux de glace. Les cristaux de glace sans noyaux identifiables étaient susceptibles d'avoir été créés par des noyaux d'iodure d'argent de rayon inférieur à 250 Å.

La Fig. 29 montre les courbes de fréquence cumulée ainsi obtenues. En ordonnées est porté le pourcentage du nombre de répliques ayant un noyau dont le rayon est supérieur à R par rapport au

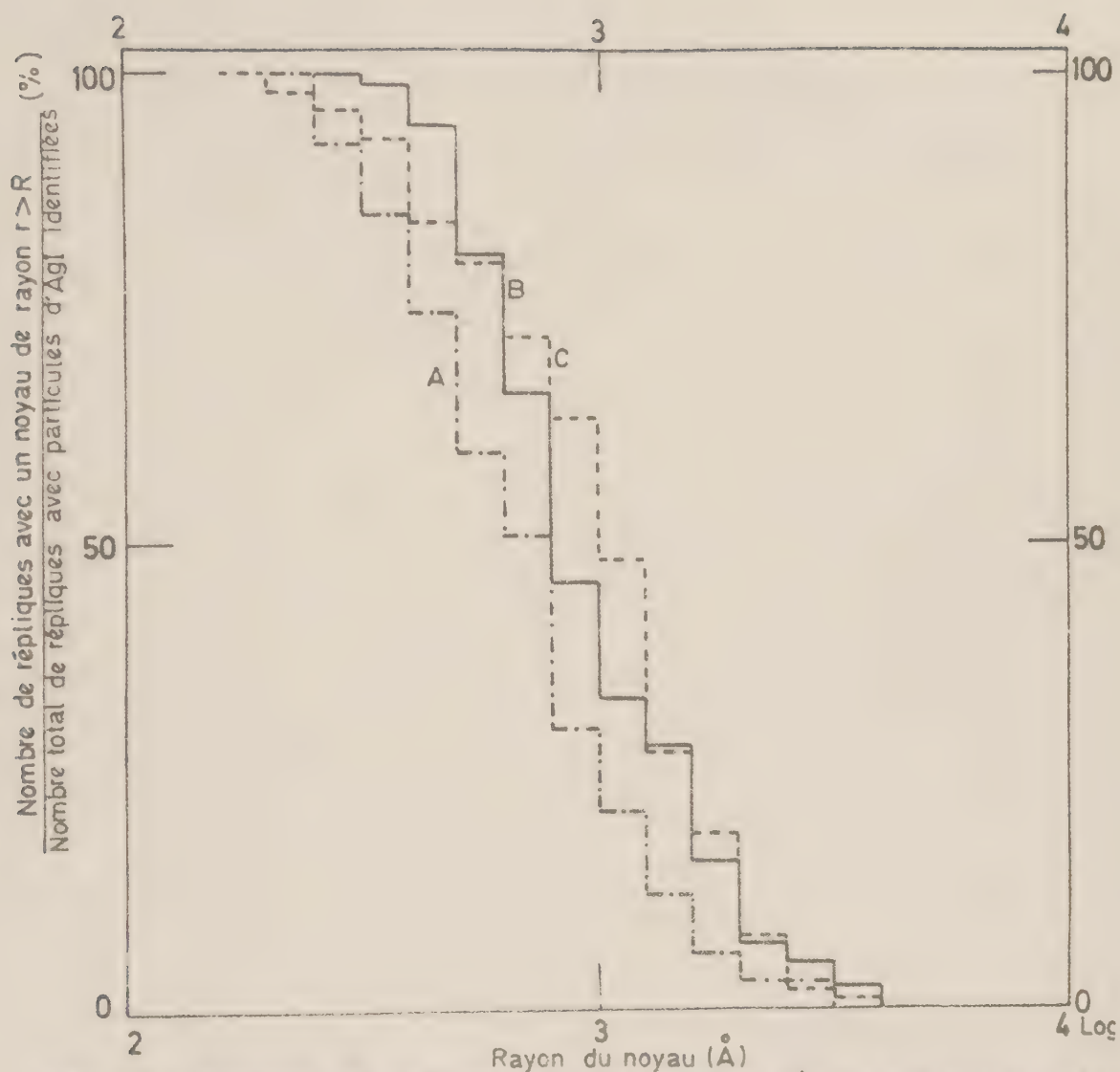


Fig. 28 - Variation de la dimension des noyaux d'iodure d'argent actif en fonction de la température et de l'humidité (seul le cas de répliques ayant leur noyau d'AgI identifié est considéré)

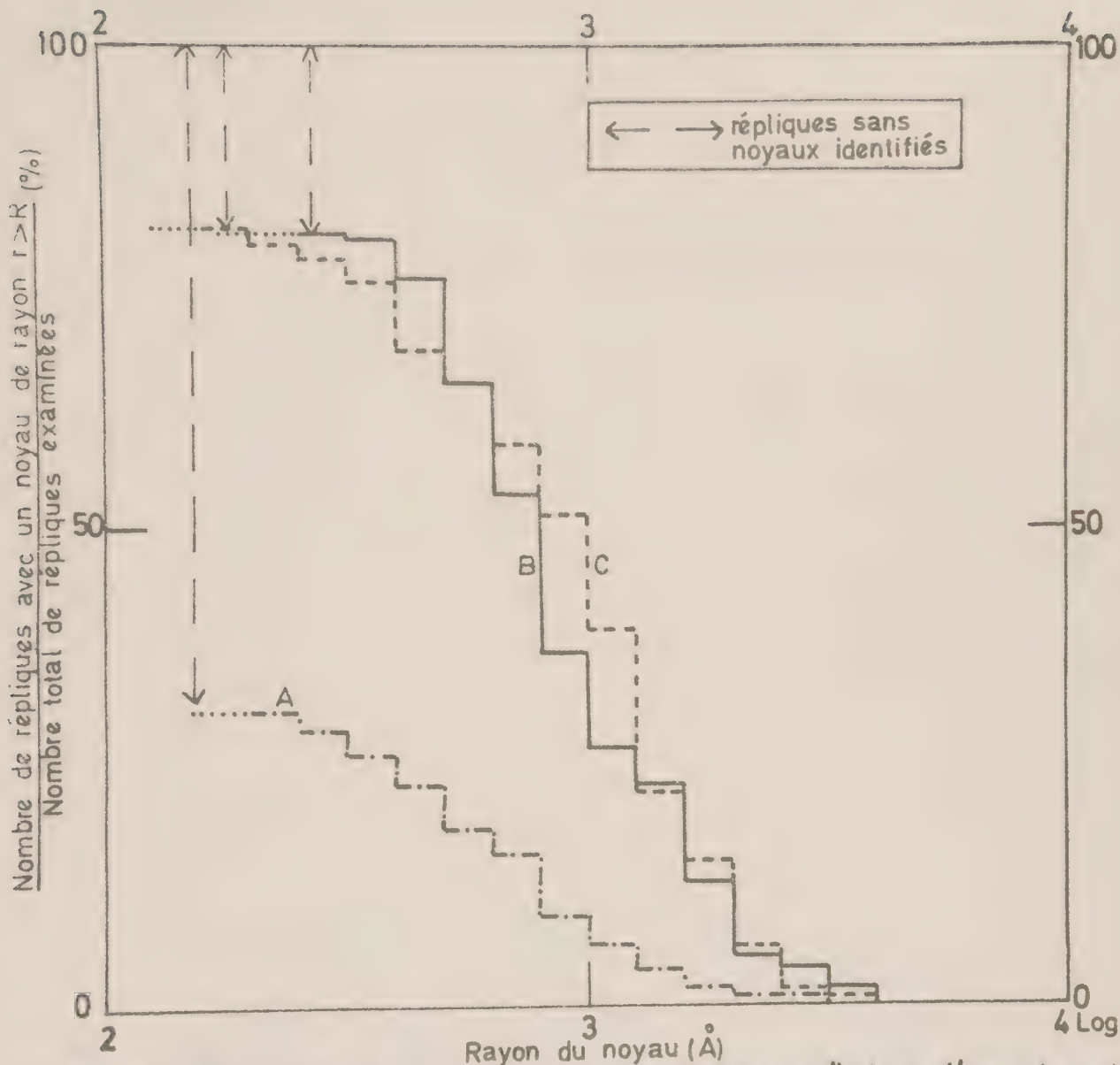


Fig.29 - Variation de la dimension des noyaux d'iodure d'argent actif en fonction de la température et de l'humidité (le cas de répliques sans noyau identifié est aussi considéré)

nombre total des répliques examinées dans chacune des conditions A, B et C ; en abscisses est porté le rayon des noyaux.

Dans le cas A, pour 6 % des répliques examinées, le rayon du noyau est supérieur à 1.000 Å ; pour 16 % il est supérieur à 500 Å ; la proportion des répliques sans noyau identifiable est de 69 %.

Dans le cas B, pour 27 % des répliques examinées, le rayon du noyau est supérieur à 1.000 Å ; pour 53 % il est supérieur à 500 Å. 20 % des répliques sont sans particule identifiable.

Dans le cas C, pour 39 % des répliques examinées, le rayon du noyau est supérieur à 1.000 Å ; pour 59 % il est supérieur à 500 Å. Seules 19 % des répliques sont sans particule identifiable.

Ainsi, d'après la Fig. 29, la proportion de gros noyaux d'iodure d'argent actifs est nettement plus faible dans le cas A que dans les cas B et C. Par contre, les dimensions des noyaux actifs sont réparties d'une manière semblable dans les cas B et C. Ceci confirme avec netteté le phénomène révélé à partir de la Fig. 28.

Les trois conditions diffèrent par leurs valeurs de température et d'humidité (cf. § 1) :

- la température la plus élevée est celle de A (-21°C) : nous trouvons ensuite B (-24°C), puis C (-26°C)
- l'humidité relative est saturante ou légèrement sursaturante par rapport à l'eau pour A : elle est sous-saturante pour B et C.
- la sursaturation par rapport à la glace a approximativement la même valeur de 123 % pour A, B et C.

Il apparaît donc que le rayon minimal des noyaux d'iodure d'argent actifs est plus petit à l'état de saturation ou sursaturation par rapport à l'eau (suffisant pour la formation d'un nuage surfondu), que celui correspondant à l'état de sous-saturation par

rapport à l'eau. C'est-à-dire, les noyaux inactifs à l'état de sous-saturation par rapport à l'eau deviennent actifs lorsqu'ils se trouvent à l'état de saturation ou sursaturation par rapport à l'eau. Comme d'autre part, selon certains chercheurs (cf. § 1), plus la température est basse, plus le rayon minimal des noyaux actifs diminue, il semble que la nette différence constatée entre les courbes de fréquence cumulée, obtenues d'une part pour la condition A et d'autre part pour les conditions B et C, résulte de la différence d'humidité relative par rapport à l'eau entre les trois conditions.

Quant à la similitude des deux courbes de fréquence cumulée obtenues pour B et C, elle peut être expliquée, car, premièrement dans les cas B et C l'humidité est sous-saturante par rapport à l'eau, et deuxièmement la sursaturation par rapport à la glace y a approximativement la même valeur de 123 %.

§ 3 - Variations expérimentales du nombre des noyaux glaciogènes actifs en fonction de la température et de l'humidité

Le nombre de noyaux actifs a été étudié pour l'iodure d'argent et certaines substances organiques connues pour avoir un seuil d'action élevé.

Le cas de l'iodure d'argent est traité essentiellement en relation avec les expériences précédentes portant sur les tailles des noyaux actifs.

Dans le cas des substances organiques, on ne fait intervenir que l'humidité et la température.

Les résultats relatifs à l'iodure d'argent sont donnés dans les Fig. 30 et 31.

La Fig. 30 reproduit la variation, en fonction de la température et de l'humidité, du nombre des noyaux d'iodure d'argent actifs. En ordonnées est porté le nombre de noyaux d'iodure d'ar-

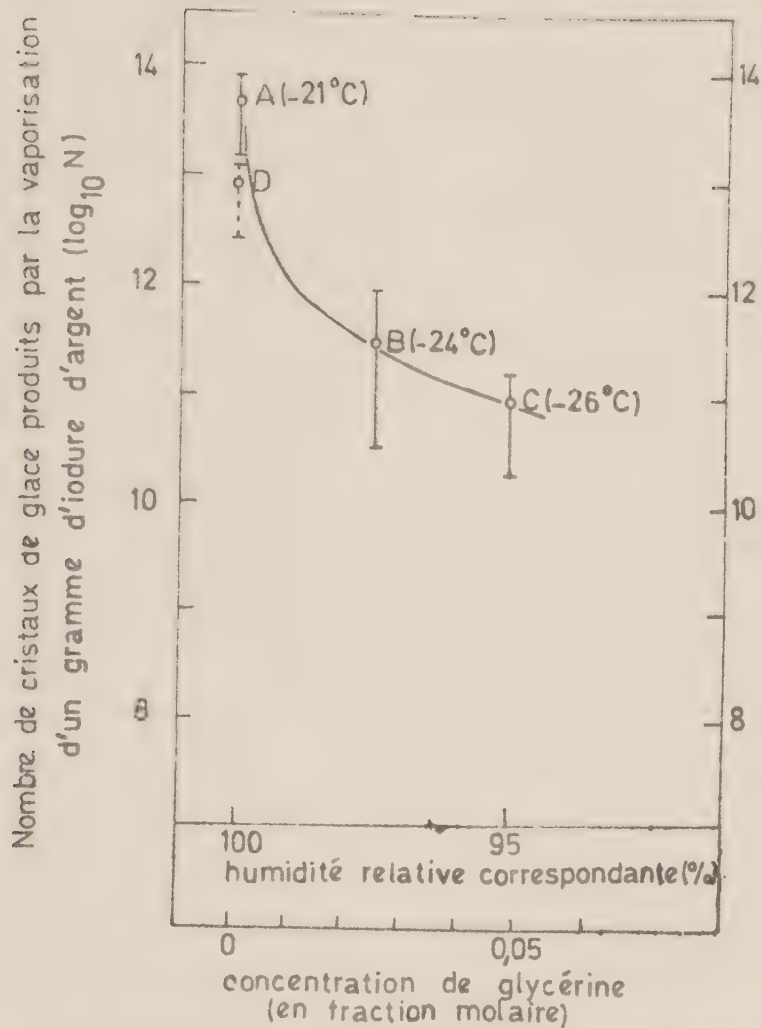


Fig. 30- Variation du nombre de noyaux actifs en fonction de l'humidité relative/eau, pour une sursaturation par rapport à la glace constante (123%)

10

11

12

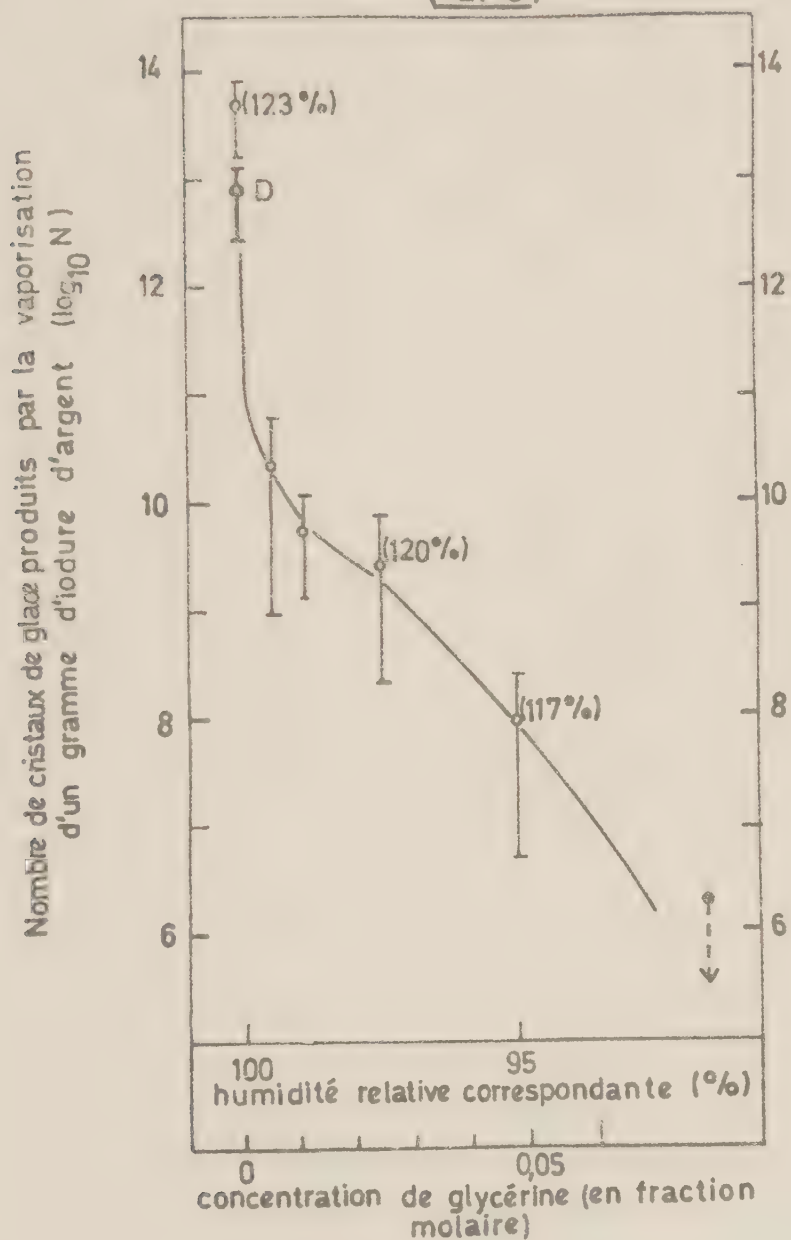
13
14
15
16

17
18

19
20
21

22
23
24
25
26
27
28
29
30

Fig. 31 - Variation du nombre de noyaux actifs en fonction de l'humidité relative/eau, à température constante (-21°C)



gent actifs, rapporté à un gramme de substance volatilisée ; en abscisses est portée la concentration, exprimée en fraction molaire, de glycérine dans la solution aqueuse, ainsi que les valeurs de l'humidité relative correspondant à ces concentrations. Cette valeur de l'humidité relative est calculée à partir des données expérimentales de la tension de vapeur d'eau saturante des solutions aqueuses de glycérine (cf. International Critical Tables, 1929).

Les nombres de noyaux d'iodure d'argent sont déterminés dans les trois conditions précédemment citées : A, B et C, et aussi lors d'humidification de la chambre à nuages par pulvérisation d'eau déminéralisée à -21°C (cas D). La raison du choix de ces conditions a été précédemment indiquée (cf. § 2) : à savoir une sursaturation par rapport à la glace d'une valeur approximativement constante et égale à 123 % (valeur calculée à partir des concentrations de glycérine dans les solutions pulvérisées). En conséquence, pour tout changement de concentration en glycérine, nous avons fait varier la température de façon à maintenir la sursaturation par rapport à la glace à cette valeur de 123 %. Sur la Fig. 30, la température est indiquée entre parenthèses ainsi que la condition (A, B, C et D). La dispersion des résultats est importante ; ceci est inévitable dans des mesures du nombre des noyaux glaçogènes.

Malgré cette dispersion, nous constatons que :

- a) le nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs est 5 fois plus élevé dans le cas A (humidification par la méthode de l'ampoule) que dans le cas D (humidification par pulvérisation d'eau déminéralisée)
- b) le nombre de noyaux actifs dans le cas D est plus de 20 fois supérieur à ceux observés dans les cas B et C, pour lesquels l'humidité relative est sûrement sous-saturante par rapport à l'eau
- c) le rapport du nombre de noyaux actifs du cas B au nombre de noyaux actifs du cas C est de l'ordre de 4.

Dans les cas A et D, la différence du nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs pourrait être due au fait que l'humidité relative est plus élevée dans le cas A que dans le cas D. En effet, dans ce dernier cas, l'air est principalement humidifié par la vapeur d'eau provenant de l'évaporation des gouttes d'eau. Par contre, dans le premier cas, un nuage surfondu se forme dans la chambre à nuages, par condensation de la vapeur d'eau. Une légère sursaturation est inévitable.

Une différence plus importante du nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs existe entre A et D d'une part, et B et C d'autre part. La différence essentielle entre les deux groupes de conditions (A et D) et (B et C) est liée au fait que pour le premier groupe, l'humidité relative est saturante ou sursaturante par rapport à l'eau, alors qu'elle est sous-saturante pour le second groupe.

En reliant ces résultats aux résultats précédents relatifs aux dimensions des noyaux d'iodure d'argent actifs, nous concluons :

- premièrement, que la variation importante du nombre de noyaux actifs entre A d'une part, et B et C d'autre part, correspond au fait que de petits noyaux d'iodure d'argent inactifs à l'état de sous-saturation par rapport à l'eau deviennent actifs à l'état de saturation ou de sursaturation par rapport à l'eau ;
- deuxièmement, que la variation du nombre de noyaux actifs entre B et C par un facteur de seulement 4 correspond au fait que la répartition dimensionnelle des noyaux actifs est semblable dans les cas B et C.

La Fig. 31 représente la variation du nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs en fonction de l'humidité relative, pour une température constante de -21°C ; la valeur de la sursaturation par rapport à la glace est donnée entre parenthèses.

Le nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs décroît rapidement avec l'humidité relative, quand la chambre à nuages est humidifiée par pulvérisation de solutions aqueuses de glycérine. La détermination du nombre de noyaux actifs devient difficile au-dessous de l'humidité correspondant à une fraction molaire de 0,05 et moins certaine, car elle nécessite l'introduction d'un nombre très élevé de noyaux. Cette introduction massive risque d'entraîner la formation de cristaux de glace par coalescence entre des noyaux et des gouttes de solution suivie de la congélation de ces gouttes.

Nous notons que la décroissance du nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs en fonction de l'humidité relative est plus grande dans le cas de la Fig. 31 que dans le cas de la Fig. 30. Ceci est dû à ce que dans le cas de la Fig. 31, la décroissance de l'humidité relative par rapport à l'eau entraîne celle de la sursaturation par rapport à la glace, à température constante (-21°C), par contre dans le cas de la Fig. 30 la décroissance de la température lorsque l'humidité relative décroît s'oppose à celle de la sursaturation par rapport à la glace afin que la sursaturation par rapport à la glace reste constante.

Après avoir traité le cas de l'iodure d'argent, nous allons exposer, dans ce qui suit, le cas des noyaux glaçogènes constitués de substances organiques. Seuls les résultats relatifs au phloroglucinol seront présentés, car du point de vue qualitatif toutes les caractéristiques que nous avons trouvées pour le phloroglucinol ont été observées pour les autres corps examinés : phénazine, 1,5 dihydroxy-naphtalène, etc...

L'action glaçogène du phloroglucinol a été révélée par Bashkirova et Krasikov (1957). Selon les auteurs qui ont étudié ensuite ce corps, son seuil thermique d'action se situe entre -2°C et -6°C [Garten et Head (1965), Fukuta (1966), etc...].

La Fig. 32 représente la variation, en fonction de l'humidité relative du nombre de noyaux de phloroglucinol, produits par volatilisation et actifs à -15°C , -20°C et -25°C . Les unités prises sur l'axe des ordonnées et des abscisses sont les mêmes que celles de la précédente figure (Fig. 31). Dans la Fig. 32, nous avons représenté seulement les valeurs moyennes des nombres de noyaux actifs. Les points correspondant à l'indice "Ampoule" ont été obtenus avec une humidification au moyen d'une ampoule entourée de gaze humide.

D'après cette figure, pour une température constante, le nombre de noyaux actifs décroît rapidement avec l'humidité relative lorsque celle-ci est sous-saturante par rapport à l'eau. Par exemple, à une température de -15°C , le nombre de noyaux actifs par gramme de phloroglucinol volatilisé diminue de 10^7 à moins de 10^5 , c'est-à-dire d'un facteur supérieur à 10^2 , lorsque l'humidité relative varie de 99 % à 97 % par rapport à l'eau. Pour une température de -20°C et pour le même intervalle de variation de l'humidité relative, le nombre de noyaux actifs diminue de $6,5 \times 10^7$ à $1,1 \times 10^7$, c'est-à-dire d'un facteur de 6. Pour une température de -25°C , et toujours pour le même intervalle de variation de l'humidité relative, le nombre de noyaux actifs diminue de $8,9 \times 10^8$ à $4,1 \times 10^8$, c'est-à-dire d'un facteur 2. Ceci semble indiquer que le taux de variation du nombre de noyaux actifs pour un intervalle donné d'humidité relative est d'autant plus grand que la température est plus haute.

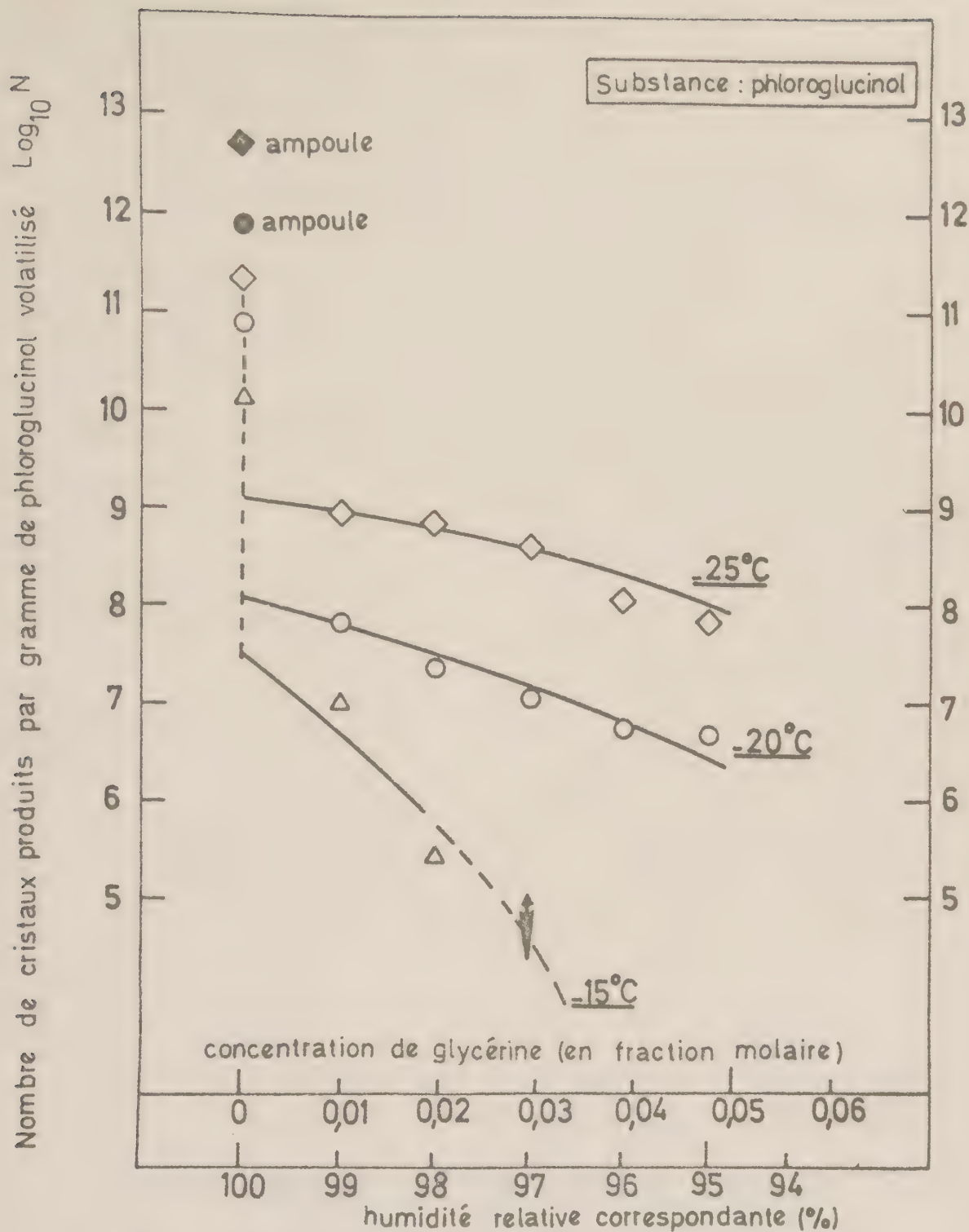


Fig. 32 - Variation du nombre de noyaux actifs en fonction de la concentration de glycérine dans la solution pulvérisée

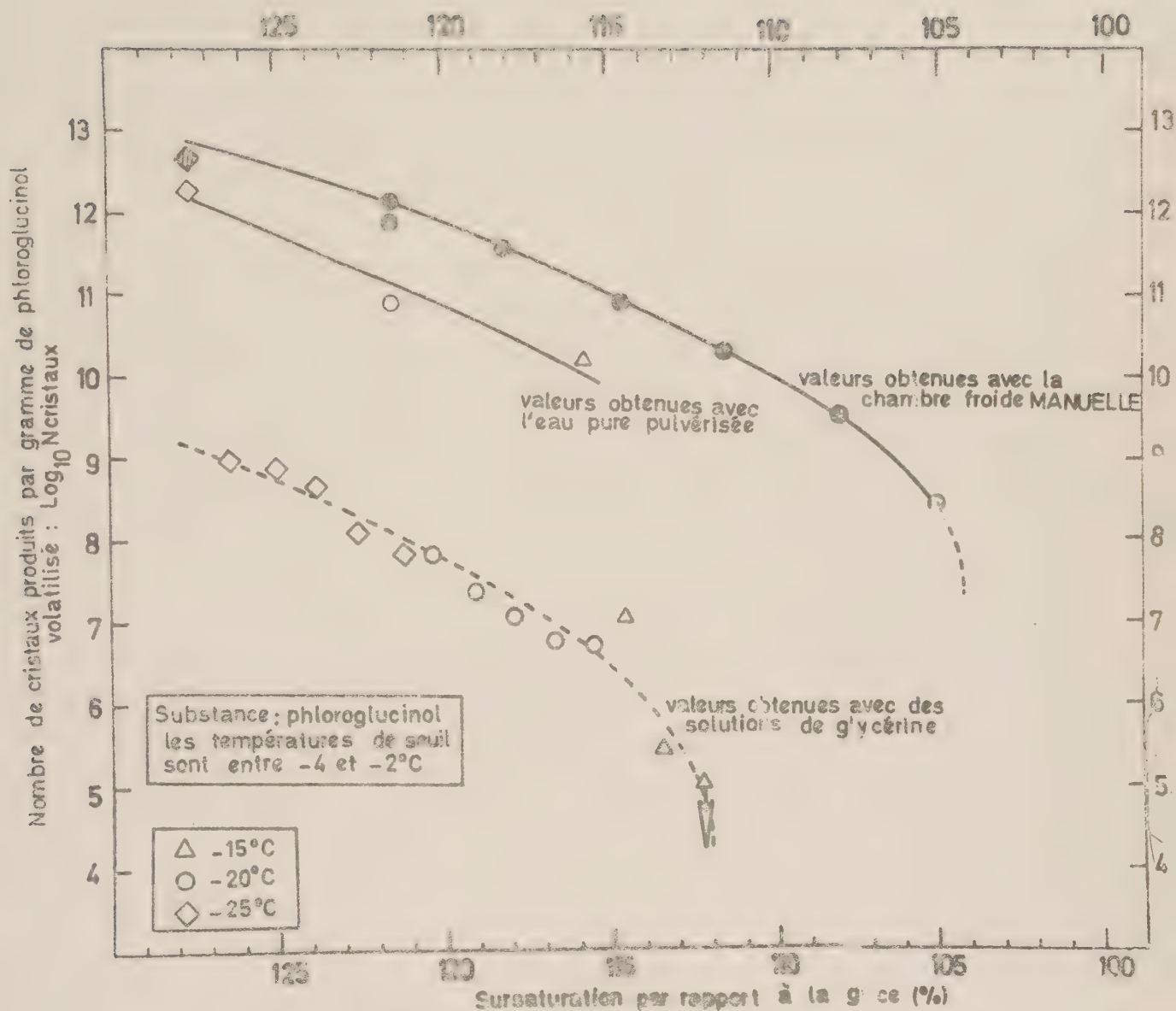


Fig.33 - Variation du nombre de cristaux de glace en fonction de la température et de la sursaturation par rapport à la glace

Toujours d'après la Fig. 32, pour une humidité relative sous-saturante et constante, le nombre de noyaux actifs de phloroglucinol augmente lorsque la température décroît ; par exemple, pour une humidité relative de 97 %, le nombre de noyaux actifs varie d'une valeur inférieure à 10^5 pour -15°C à $4,1 \times 10^8$ pour -25°C ; le facteur d'augmentation est supérieur à 4×10^3 .

Quant au nombre de noyaux actifs pour une humidité relative de 100 % (cas d'une humidification par pulvérisation), nous constatons que ce nombre est de 10^2 à 10^3 fois plus grand que le nombre relatif aux états de sous-saturation par rapport à l'eau et qu'il résulte d'une variation discontinue de l'activité glaçogène lorsque l'on passe de la sous-saturation à la saturation. Ce résultat est analogue à celui trouvé pour l'iodure d'argent.

Le nombre de noyaux actifs correspondant à une humidification par l'ampoule est, comme dans le cas de l'iodure d'argent encore, plus élevé que celui correspondant à une pulvérisation d'eau, l'augmentation représentant un facteur de 10 à 50. La cause suggérée précédemment pour expliquer cette différence peut à nouveau être invoquée.

Mais, l'intérêt que présentent les trois courbes de la Fig. 32 ne réside pas seulement dans la confirmation de la variation discontinue du nombre de noyaux actifs entre l'état de sursaturation et l'état de sous-saturation. Nous allons les exploiter d'un autre point de vue. Pour cela, utilisant l'Eq.(71) et admettant que l'humidité relative est donnée par la concentration de glycérine dans les solutions pulvérisées, nous allons représenter les résultats des trois courbes ci-dessus, en portant en abscisses la sursaturation par rapport à la glace et non plus l'humidité relative par rapport à l'eau.

La Fig. 33 est obtenue de cette façon là. Les valeurs observées avec la méthode de l'ampoule et avec la méthode de pulvérisation d'eau sont représentées, en supposant que l'humidité relative est saturante par rapport à l'eau pour ces méthodes. Même s'il y a une sursaturation, celle-ci ne peut être élevée, car la présence des gouttes ne permet pas l'existence d'une sursaturation très élevée.

Dans la Fig. 33, nous avons représenté aussi la courbe de variation, en fonction de la température, du nombre de noyaux actifs obtenue en utilisant une autre chambre froide de 10 litres (dite manuelle), pour laquelle l'humidification est faite par la méthode de l'ampoule. Le nombre de noyaux actifs à -20°C donné par cette chambre est identique à celui de la nôtre, lorsque l'humidification est faite de la même façon.

Nous constatons que les trois courbes de la Fig. 31, obtenues pour l'état de sous-saturation par rapport à l'eau, se retrouvent sur une même courbe (courbe inférieure dans la Fig. 33), comme si le nombre de noyaux actifs était seulement fonction de la sursaturation par rapport à la glace. En extrapolant cette nouvelle courbe vers les petites valeurs de sursaturation, par rapport à la glace, nous obtenons une valeur limite comprise entre 111 % et 113 % de sursaturation.

Quant aux valeurs du nombre de noyaux actifs observées pour l'humidité saturante ou sursaturante, elles se retrouvent sur deux courbes de variation :

- la première correspondant à l'humidification par l'ampoule ;
- la seconde correspondant à l'humidification par pulvérisation.

L'écart entre ces deux courbes est d'un facteur de l'ordre de 10, alors qu'entre la courbe correspondant à la sous-saturation et les courbes de sursaturation, la différence atteint un facteur de 10^3 à 10^4 . Ainsi, la courbe relative à la sous-saturation se situe nettement en dessous des autres courbes sur la Fig. 33.

CHAPITRE III : COMPARAISON ENTRE NOS RESULTATS EXPERIMENTAUX ET NOS PREVISIONS THEORIQUES

§ 1 - Variation du nombre de noyaux actifs à la sous-saturation par rapport à l'eau

Dans ce paragraphe, nous allons examiner à nouveau les résultats théoriques portant sur la variation du nombre et des dimensions des noyaux glaçogènes actifs en fonction de la température et de l'humidité, en les confrontant maintenant aux résultats fournis par nos expériences.

Cette comparaison sera entreprise d'abord à propos de la variation du nombre de noyaux actifs en fonction de la température et de l'humidité ; elle portera principalement sur le phloroglucinol. Elle sera faite seulement du point de vue qualitatif, car le coefficient de condensation du phloroglucinol n'est pas connu.

Pour ce travail, nous reviendrons aux Fig. 32 et 33 représentant la variation expérimentale du nombre de noyaux, et aux Fig. 15 et 17 représentant la variation théorique de ce nombre, obtenue pour une substance glaçogène hypothétique.

Considérons la variation du nombre de noyaux de phloroglucinol actifs en fonction de l'humidité et de la température, à la sous-saturation par rapport à l'eau ; c'est-à-dire lors d'humidifications par pulvérisations de solutions aqueuses de glycérine.

Nous nous rappelons que sur la Fig. 32 nous avons remarqué les faits suivants :

- Pour une humidité relative constante, le nombre de noyaux actifs par gramme de phloroglucinol volatilisé diminue en raison inverse de la température.
- Pour une température constante, ce nombre décroît avec l'humidité relative régnant dans la chambre à nuages.

- Le taux de variation du nombre de noyaux actifs en fonction de l'humidité relative devient d'autant plus élevé que la température est plus haute.

Les deux premiers caractères de la variation expérimentale du nombre de noyaux actifs à la sous-saturation par rapport à l'eau se retrouvent dans la variation théorique de la proportion de noyaux actifs par sublimation, en fonction de l'humidité et de la température, telle qu'elle apparaît sur la Fig. 15. Le troisième caractère de la variation expérimentale ne se retrouve pas clairement dans la variation théorique.

Considérons maintenant, à nouveau, la transformation de la Fig. 32 en la Fig. 33. Nous avons vu que celle-ci entraîne un regroupement des trois courbes distinctes de la Fig. 32 en une seule courbe; ceci signifie que le nombre de noyaux actifs est déterminé par la seule sursaturation par rapport à la glace, tant que l'humidité relative reste inférieure à la saturation par rapport à l'eau.

Ce regroupement des courbes expérimentales doit correspondre à un regroupement des courbes théoriques de la variation du nombre de noyaux agissant par sublimation, lors de la transformation de la Fig. 15 en la Fig. 17. C'est-à-dire, la relation expérimentale entre la seule sursaturation par rapport à la glace et le nombre de noyaux actifs à la sous-saturation par rapport à l'eau doit correspondre à la relation théorique entre la seule sursaturation par rapport à la glace et le nombre de noyaux actifs par sublimation. Effectivement, passant de la Fig. 15 à la Fig. 17, nous avons un regroupement des trois courbes correspondant à la sublimation.

Considérons le cas de l'iodure d'argent. Là encore, nous avons constaté que le nombre de noyaux d'iodure d'argent actifs à la sous-saturation par rapport à l'eau ne variait que faiblement, par un facteur de 4, lorsque la sursaturation par rapport à la glace

était maintenue constante à 123 % (Fig. 30 et 31). Ce fait est aussi en faveur de la dépendance du nombre de noyaux, agissant à la sous-saturation par rapport à l'eau, avec la seule sursaturation par rapport à la glace.

Ainsi, il semble que les noyaux de phloroglucinol ou d'iodure d'argent, actifs dans une atmosphère sous-saturée par rapport à l'eau, agissent par sublimation puisque leur comportement expérimental est celui prévu théoriquement pour les noyaux agissant par sublimation. Ceci peut être confirmé encore par les résultats relatifs à la saturation que nous allons examiner dans le paragraphe suivant.

§ 2 - Variation du nombre de noyaux actifs au passage de la saturation par rapport à l'eau ou au passage du seuil de condensation

D'après les résultats représentés sur la Fig. 32, il existe une très nette augmentation du nombre de noyaux actifs, lorsque l'on passe de l'humidification par pulvérisation de solutions aqueuses de glycérine à l'humidification par pulvérisation d'eau pure.

Du point de vue expérimental, l'unique explication plausible de cette augmentation fait intervenir l'occurrence de la condensation de l'eau ou de l'adsorption d'une quantité importante de molécules d'eau sur les noyaux de phloroglucinol, ceci rendant possible la congélation.

La variation presque discontinue entre le nombre de noyaux glaçogènes actifs, lors du passage de la saturation ou sursaturation à la sous-saturation par rapport à l'eau, doit donc correspondre à un changement intervenu dans les modes d'action des noyaux glaçogènes entre ces deux états : condensation-congélation pour le premier, sublimation pour le second.

Nous avons constaté que dans le cas de l'iodure d'argent, cette variation discontinue du nombre de noyaux actifs se manifestait également à la saturation par rapport à l'eau (Fig. 30 et 31).

Nous retrouvons ce phénomène dans nos prévisions théoriques. Sur la Fig. 15, le nombre de noyaux actifs croît en fonction de l'humidité relative, suivant les courbes de sublimation, tant que l'humidité relative reste inférieure à une certaine valeur au-dessus de laquelle la condensation de l'eau peut se produire sur certains noyaux. Dès que l'humidité relative excède cette valeur critique, le nombre de noyaux actifs croît plus rapidement en fonction de l'humidité relative, suivant la courbe de condensation-congélation.

En conséquence, la variation discontinue du nombre de noyaux glaçogènes actifs, qui est expérimentalement observée au passage de la saturation par rapport à l'eau, correspond bien aux changements du mode d'action des noyaux glaçogènes et du taux de croissance du nombre de noyaux actifs prévus théoriquement. Ceci est valable pour une humidité relative supérieure à celle pour laquelle la condensation de l'eau sur certains noyaux glaçogènes commence, permettant à la congélation d'intervenir.

Cependant, nous constatons que certains caractères, obtenus théoriquement pour la variation du nombre de noyaux actifs en fonction de la température et de l'humidité, ne sont pas observés expérimentalement.

D'après la Fig. 15, l'humidité relative critique à laquelle se produit le changement de mode d'action doit théoriquement croître en raison inverse de la température.

D'après les résultats expérimentaux obtenus pour le phloroglucinol, il semble que le changement de mode d'action des noyaux glaçogènes, et par suite la variation discontinue du nombre de noyaux actifs, interviennent, indépendamment de la température et à une humidité relative voisine de la saturation par rapport à l'eau. Ce fait expérimental semble indiquer que lorsque l'atmosphère est saturée par rapport à l'eau, la plupart des noyaux de phloroglucinol

peuvent accumuler une quantité suffisante de molécules d'eau pour qu'ils puissent agir comme noyaux de congélation.

Sur ce point, il ne nous est possible de parler ni de désaccord, ni d'accord, car nous ne pouvons pas calculer des courbes correspondant au phloroglucinol, le coefficient de condensation n'étant pas connu pour ce corps.

Dans le cas de l'iodure d'argent, la Fig. 19 nous permet de déterminer la valeur de l'humidité relative critique. Pour -21°C , cette humidité relative doit se situer à 120 % par rapport à l'eau ; en conséquence, le changement de mode d'action des noyaux et la variation discontinue du nombre de noyaux actifs ne doit pas intervenir théoriquement au-dessus de 120 %.

D'après les résultats expérimentaux pour l'iodure d'argent représentés sur les Fig. 30 et 31, la variation discontinue du nombre de noyaux actifs, en fonction de l'humidité relative, a été observée pour une humidité relative voisine de la saturation par rapport à l'eau ; cette valeur est nettement inférieure à la valeur prévue théoriquement.

Nous retrouvons ici le désaccord entre la théorie et l'expérience que nous avons noté précédemment, au cours de la confrontation entre nos résultats théoriques et les résultats expérimentaux antérieurs (cf. Chap. III, IIème Partie). Divers noyaux glaçogènes tels que les noyaux d'iodure d'argent, d'iodure de plomb, etc..., agissaient par condensation-congélation à des humidités relatives nettement inférieures aux sursaturations limites de condensation calculées théoriquement. En général, les noyaux agissaient comme agents de condensation-congélation, dès que l'atmosphère était saturée par rapport à l'eau.

Jiusto et Kocmond (1968) ont étudié récemment, expérimentalement, le seuil de condensation pour les noyaux d'iodure d'argent dont le rayon est compris entre 2.500 Å et 50 Å. Pour ces auteurs,

les noyaux d'iodure d'argent peuvent agir comme agents de condensation aux sursaturations par rapport à l'eau comprises entre 100,5 % et 103, ces valeurs sont nettement inférieures aux seuils de condensation théoriquement calculés pour les mêmes noyaux, considérés comme parfaitement sphériques.

Nous avons exposé précédemment certaines hypothèses qui pourraient éventuellement fournir les causes de ce désaccord relatif aux seuils de condensation et de condensation-congélation.

§ 3 - Variation du nombre de noyaux actifs à la sursaturation par rapport à l'eau

Examinons la différence présentée par le nombre de noyaux actifs pour une humidification avec une ampoule et une humidification par pulvérisation d'eau ; aux mêmes températures, le nombre obtenu avec le premier type d'humidification est plus élevé que le nombre obtenu avec le second type d'humidification, ceci dans le cas de l'iodure d'argent aussi bien que dans le cas du phloroglucinol. Ce fait est en accord avec la théorie, car du fait que la sursaturation par rapport à l'eau est plus élevée dans le premier cas que dans le second, il résulte une activation de certains petits noyaux d'iodure d'argent ou de phloroglucinol en tant qu'agents de condensation, puis en tant qu'agents de congélation.

§ 4 - Variation des dimensions des noyaux actifs en fonction de la température et de l'humidité

D'après les résultats relatifs à la variation de la dimension des noyaux d'iodure d'argent actifs, telle qu'elle ressort de l'examen de répliques au microscope électronique, la proportion de

noyaux ayant un rayon supérieur à 250 Å et induisant des cristaux de glace est nettement différente dans le cas A et dans les cas B et C (cf. p. 128). Cette proportion est respectivement de 32 % pour le cas A, de 81 % et 80 % pour les cas B et C.

En conséquence, bien que les dimensions minimales des noyaux d'iodure d'argent actifs n'aient pas pu être établies avec précision, les rayons minimaux des noyaux actifs se situeraient entre 200 Å et 250 Å, pour une sursaturation de 123 % par rapport à la glace et pour la sous-saturation par rapport à l'eau (cas B et C).

En supposant la nucléation cohérente, la théorie prévoyait qu'un noyau ayant un rayon égal à 200 Å doit être le plus petit des noyaux actifs agissant en tant qu'agents de sublimation, à une sursaturation par rapport à la glace de 123 % (Fig. 19).

Nous notons la similarité des deux valeurs ci-dessus.

Dans le cas A, où l'atmosphère était légèrement sursaturée par rapport à l'eau, en tenant compte du pourcentage (32 %) de noyaux actifs dont la dimension était supérieure à 250 Å, on peut supposer que le rayon minimal des noyaux actifs à cette condition se situe nettement en dessous de 250 Å. D'après les auteurs cités plus haut [Sano et al. (1956), Maruyama (1956), etc...], des noyaux d'iodure d'argent, de rayon égal ou supérieur à 100 Å, se sont révélés actifs dans des conditions de température et d'humidité semblables à celles du cas A.

D'après la théorie, à -21°C , des noyaux de rayon égal à 20 Å peuvent agir en tant qu'agents de congélation s'ils sont déjà dans de l'eau. S'ils peuvent de plus s'enrober d'une pellicule d'eau surfondue ou s'ils peuvent accumuler une quantité importante de molécules d'eau, ils sont capables d'induire des cristaux de glace par le processus de condensation-congélation dans une atmosphère légèrement sursaturée par rapport à l'eau (cf. § 2).

Il s'ensuit que, lorsque le processus de congélation peut intervenir dans la formation hétérogène des cristaux de glace, la dimension minimale des noyaux actifs diminue par rapport à celle des noyaux glaçogènes agissant dans les conditions où la sublimation est à envisager. On expliquera ainsi la variation de la dimension des particules actives qui est observée entre le cas A et les cas B et C.

Enfin, la diminution de la dimension minimale des noyaux actifs qui est observée doit être rapprochée du fait que les noyaux actifs dans le cas A sont plus nombreux que ceux agissant dans les cas B et C. Mais, il faut noter que la variation correspond à un facteur compris entre 10 et 100. Ce facteur est plus grand que celui que prévoit la théorie. L'explication du désaccord quantitatif réside sans doute, dans l'hétérogénéité de la surface des noyaux [Katz (1962) Edwards et Evans (1968)] que la théorie ne prend pas en considération et qui fait que tous les noyaux ne sont pas actifs, dès qu'ils dépassent leur rayon limite.

CONCLUSIONS	† † GÉNÉRALES
-------------	------------------

Nos résultats peuvent se résumer ainsi :

- 1) Nous avons établi une relation liant les trois coefficients de nucléation relatifs à la condensation, à la sublimation et à la congélation de l'eau.
- 2) Cette relation a été introduite dans la théorie de la nucléation hétérogène des cristaux de glace ; elle a permis d'établir deux conditions limites distinctes relatives à la formation des cristaux de glace, qui portent sur la sursaturation limite de sublimation et sur la sursaturation limite de condensation-congélation. Ces deux sursaturations limites correspondent respectivement à la formation de cristaux de glace par sublimation et par condensation-congélation.
- 3) La température limite d'action d'une substance glaçogène présente deux intervalles de variation, à l'intérieur desquels ne se produit qu'un seul des deux processus de sublimation ou de condensation-congélation. Ainsi, entre sa température de congélation et sa température limite de sublimation, une substance glaçogène provoque la formation de cristaux de glace par condensation-congélation. Au-dessous de sa température limite de sublimation, elle agit en tant qu'agent de sublimation.
- 4) La température de congélation d'une substance glaçogène est toujours supérieure ou égale à sa température limite de sublimation.

- 5) La température de congélation, la température limite de sublimation et la sursaturation limite de sublimation d'un noyau glaçogène dépendent de sa taille. Les deux températures caractéristiques sont d'autant plus basses que la taille des noyaux glaçogènes est plus petite. Par contre, la sursaturation limite de sublimation croît lorsque la taille des noyaux glaçogènes diminue.
- 6) L'activité glaçogène d'une substance se définit à la fois par sa température de congélation, par sa température et sa sursaturation limite de sublimation ; à lui seul, le seuil de température tel que l'a définit Vonnegut ne suffit pas.
- 7) La relation entre les coefficients de nucléation permet d'évaluer le coefficient de sublimation d'une substance glaçogène, lorsque sa température de congélation et son angle de raccordement avec l'eau sont connus. Ceci permet une confrontation quantitative entre la sursaturation limite de sublimation fournie par l'expérience et celle fournie par la théorie. Jusqu'à présent, la valeur numérique du coefficient de sublimation n'était pas connue, et par suite la confrontation théorie-expérience n'était pas possible.
- 8) Il y a accord entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux pour l'iodure d'argent, la covellite et le mica, à l'imprécision près due à la déformation du germe ; seul, l'iodure de plomb fait exception.
- 9) Les caractéristiques de la formation des cristaux de glace évoquées au 3), se retrouvent pour les substances glaçogènes dont l'angle de raccordement avec l'eau n'est pas connu.

- 10) Toutefois, la formation de cristaux de glace par condensation-congélation a souvent été observée à la saturation ou pour une légère sursaturation par rapport à l'eau, alors que la théorie prévoit des sursaturations plus grandes.
- 11) La divergence entre les résultats expérimentaux des auteurs qui nous ont précédé, dont il a été fait état dans l'Introduction, n'est qu'apparente. Elle est due à l'influence de la taille des noyaux sur leur activité glaçogène (cf. § 5); divers auteurs n'ayant pas tenu compte de cette influence, les comparaisons ne pouvaient être que mauvaises.
- 12) Tant que l'humidité relative est insuffisante pour amorcer la condensation de l'eau sur les particules glaçogènes, la proportion de particules glaçogènes actives ne dépend directement que de la sursaturation par rapport à la glace. Ce résultat théorique est vérifié qualitativement par les résultats expérimentaux de Katz pour l'iodure d'argent et ceux que nous avons obtenus pour les corps organiques.
- 13) Un changement discontinu du nombre de noyaux actifs est observé lorsque l'humidité relative passe de la sous-saturation à la sursaturation. Dans le cas de l'iodure d'argent, ce changement s'accompagne d'une variation de la taille des noyaux d'iodure d'argent actifs ; celle-ci est établie par l'examen des noyaux au microscope électronique.
- 14) Les changements du nombre et de la taille des noyaux d'iodure d'argent sont en accord qualitatif avec la théorie qui prévoit de tels changements lors du passage d'un mode d'action glaçogène à un autre ; ce passage intervient lorsque l'humidité relative est suffisamment élevée pour amorcer la condensation de l'eau sur certains noyaux.

- 15) Comme conséquence du résultat précédent, l'action des noyaux glaçogènes ne peut être réduite, ainsi que l'ont soutenu certains auteurs, au processus de sublimation. Ce processus ne permet pas d'expliquer certaines caractéristiques de l'action des noyaux glaçogènes, telle que l'existence d'une sursaturation limite de sublimation, sursaturation qui a été observée expérimentalement.
- 16)) Enfin, il est normal qu'il n'y ait pas un accord quantitatif parfait entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux sur la variation du nombre de noyaux actifs, en fonction de l'humidité et de la température. La théorie est basée sur l'hypothèse de noyaux sphériques. Cette hypothèse est irréaliste. Un accord précis ne pourrait être obtenue qu'avec une théorie prenant en considération l'hétérogénéité de la surface des noyaux. Une telle théorie reste à élaborer.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abraham, F.F. (1968). Reexamination of homogeneous nucleation theory : Thermodynamic aspects. J. Atm. Sci., 25, p.47.
- Admirat, P. (1962). Etude des solutions surfondues pour le comptage des cristaux de glace. Bull. Obs. Puy de Dôme, N°3, p.133.
- Alpert, L. (1955). Notes on warm-cloud rainfall. Bull. Amer. Met. Soc., 36, p.64.
- Amelinekx, S. et Dekeyser, W. (1959). The structure and properties of grain boundaries. Solid State Physics, 8, p.327.
- Barnes, G.T., Katz, U. et Sängner, R. (1962). Ice forming activity the surface properties of nucleating materials. ZAMP, 13, p.76.
- Barnes, G.T. et Sängner, R. (1961). An investigation into the mechanism of ice crystal nucleation by proton spin resonance spectroscopy. ZAMP, 12, p.159.
- Barthakur, N. et Maybank, J. (1966). The growth of ice crystals on amino-acid substrates. J. R. Atm., 2, p.475.
- Bashkistrova, G.M. et Krasikov, P.N. (1957). Investigation of certain substances as crystallization reagents of supercooled fog. Trudy Glavnoi Geofiz. Obs., 72, p.118.
- Battan, L.J. (1959). Radar Meteorology. University of Chicago Press, Chicago.
- Bayardelle, M. (1955). Influence des dimensions des noyaux de congélation sur la température de congélation de l'eau. C. R. Acad. Sc., 241, p.232.

- Becker, R. (1949). Kinetics of the formation of nuclei and statistical theory of condensation. Disc. Faraday Soc., 5, p.55.
- Becker, R. et Döring, W. (1935). Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. Ann. Physik., 24, p.719.
- Bergeron, T. (1935). On the physics of cloud and precipitation. P.V. de l'U.G.G.I., 1933, Lisbonne, Part. 2, p.156.
- Bigg, E.K. (1953). The supercooling of water. Ph.D. thesis, University of London.
- Bigg, E.K. (1956). Counts of atmospheric freezing nuclei at Carnavon, Western Australia, Jan. 1956. Aust. J. Phys., 9, p.561.
- Birstein, S.J. (1954). Adsorption studies of heterogeneous phase transitions. Geophysical Research Papers N°32, Air Force Cambridge.
- Birstein, S.J. (1960). Studies on the effect of chemisorbed impurities of heterogeneous nucleation. Monographie N°5, Amer. Geophys. Union, p.247.
- Blake, A.R. et Seymour, R.C. (1962). The adsorption of water vapour on silver iodide. Monographie de l'U.G.G.I. N°16, p.52.
- Bryant, G.W., Hallett, J. et Mason, B.J. (1959). The epitaxial growth of ice on single-crystalline substrates. J. Phys. Chem. Solids, 12, p.189.
- Corrin, M.L., Moulik, S.P. et Cooley, B. (1967). The surface chemistry of condensation nuclei : III-The adsorption of water vapor on "doped" silver iodide. J. Atm. Sci., 24, p.530.
- Davis, B.L. et Blair, D.N. (1968). A isothermal cloud chamber for use with X-ray diffraction. Proc. of the International Conference on Cloud Physics (Toronto, 1968), p.275.
- Davis, C.I. et Steele, R.I. (1968). Performance characteristics of various artificial ice nuclei sources. J. Appl. Met., 7, p.667.

- Defay, R. et Prigogine, I. (1951). Tension Superficielle et Adsorption. Desoer, Liège.
- Dekeyser, W. et Amelinckx, S. (1955). Les Dislocations et la Croissance des Cristaux. Masson et Cie., Paris.
- De Nordwall, H.J. et Staveley, L.A.K. (1954). Further studies of the supercooling of drops of some molecular liquids. J. Chem. Soc., p.224.
- De Pena, R.G. (1964). Etude des noyaux glaçogènes artificiels au microscope électronique par la méthode des répliques. J. R. Atm., 2, p.19.
- De Pena, R.G., Iribarne, J.V. et De Achavel, E.M. (1962). The freezing of supercooled droplets of electrolytic solutions. J. Atm. Sci., 19, p.302.
- De Reuck, A.V.S. (1957). The surface free energy of ice. Nature, 179, p.119.
- Dorsey, N.E. (1940). Properties of Ordinary Water-Substance. Reinhold Publ. Co., New York.
- Dufour, L. et Defay, R. (1963). Thermodynamics of Clouds. Academic Press, New York.
- Dunning, W.J. (1960). Nucleation processes and aerosol formation. Disc. Faraday Soc., 30, p.9.
- Edwards, G.R. et Evans, L.F. (1960). Ice nucleation by silver iodide : I- Freezing VS Sublimation. J. Met., 17, p.627.
- Edwards, G.R. et Evans, L.F. (1962). Effect of surface charge on ice nucleation. Trans. Faraday Soc., 58, p.1649.
- Edwards, G.R. et Evans, L.F. (1968). Ice nucleation by silver iodide : III-The nature of the nucleating site. J. Atm. Sci., 25, p.249.

- Facy, L. (1955). The kinetic capture of aerosols in the process of condensation. Arch. Meteor. Geophys. Bioklim., A 8, p.229.
- Federer, D. (1968). Über den Einfluss der Oberflächeneigenschaften von Halbleitern auf ihre Eiskeimfähigkeit. ZAMP, 19, p.637.
- Findeisen, W. (1938). Die kolloidmeteorologischen Vorgänge bei der Niederschlagsbildung. Meteor. Z., 55, p.121.
- Findeisen, W. et Schulz, G. (1944). Experimentelle Untersuchungen zur atmosphärischen Eisteilchenbildung I. Erfahrung-Ber., Reichs-Wetterd., Reihe A, N° 27.
- Fletcher, N.H. (1958). Size effect in heterogeneous nucleation. J. Chem. Phys., 29, p.572.
- Fletcher, N.H. (1959-a). On ice-crystal production by aerosol particles. J. Met., 16, p.173.
- Fletcher, N.H. (1959-b). Entropy effect in ice crystal nucleation. J. Chem. Phys., 30, p.1476.
- Fletcher, N.H. (1960-a). Nucleation and growth of ice crystal upon crystalline substrates. Austr. J. Phys., 13, p.408.
- Fletcher, N.H. (1960-b). Ice crystal nucleation by aerosol particles. Disc. Faraday Soc., 30, p.39.
- Fletcher, N.H. (1962-a). Physics of Rain Clouds. Cambridge University Press, London.
- Fletcher, N.H. (1962-b). Recent developments in the theory of ice crystal nucleation. Monographie de l'U.G.G.I. N°16, p.54.
- Fletcher, N.H. (1962-c). Surface structure of water and ice. Phil. Mag., 1, p.255.
- Fletcher, N.H. (1963). Some molecular aspects of ice crystal nucleation. ZAMP, 14, p.487.
- Fletcher, N.H. (1964). Crystal interfaces. J. Appl. Phys., 35, p.234.

- Fournier d'Albe, E.M. (1949). Some experiments on the condensation of water vapour at temperatures below 0°C. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 75, p.1.
- Frenkel, J. (1955). *Kinetic Theory of Liquids*. Dover Publ., Inc., New York.
- Fukuta, N. (1958). Experimental investigations on the ice forming ability of various chemical substances. *J. Met.*, 15, p.18.
- Fukuta, N. (1963). Ice nucleation by metaldehyde. *Nature*, 199, p.475.
- Fukuta, N. (1966). Experimental studies of organic ice nuclei. *J. Atm. Sci.*, 23, p.191.
- Fukuta, N. et Mason, B.J. (1963). Epitaxial growth of ice on organic crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 24, p.715.
- Fukuta, N., Sano, I. et Asaoka, M. (1959). Observations of ice formation on lead iodide single-crystals. *J. Met. Soc. Jap.*, 37, p.274.
- Garten, V.A. et Head, R.B. (1965). A theoretical basis of ice nucleation by organic crystals. *Nature*, 205, p.160.
- Gibbs, J.W. (1961). *Scientific Papers, Vol.1 : Thermodynamics*. Dover Publ., Inc., New York.
- Gohkale, N.R. et Goold, J., Jr. (1968). Ice nucleating properties of meteoritic material and soil particles. *Proc. of the International Conference on Cloud Physics (Toronto, 1968)*, p.238.
- Hacker, P.T. (1951). Experimental values of the surface tension of supercooled water. *U.S./N.A.C.A. Tech. Note*, 2510.
- Hall, F.G. et Tompkins, F.C. (1962). Adsorption of water vapour on insoluble metal halides. *Trans. Faraday Soc.*, 58, p.1734.
- Harris, F.S., Sparks, D.C. et Layton, R.C. (1963). Nucleation of ice on lead iodide. *J. Atm. Sci.*, 20, p.149.

- Head, R.B. (1961-a). Steroids as ice nucleators. *Nature*, 191, p.1058.
- Head, R.B. (1961-b). The effects of surface topography on the efficiency of ice nucleation. *Bull. Obs. Puy de Dôme*, N°1, p.47.
- Head, R.B. (1962). Ice nucleation by some cyclic compounds. *J. Phys. Chem. Solids*, 23, p.1371.
- Herring, C. (1951). Some theorems of the free energies of crystal surfaces. *Phys. Review*, 82, p.87.
- Herring, C. (1953). The use of classical macroscopic concepts in surface-energy problems. dans "Structure and Properties of Solid Surfaces" ed. Gomer, R. et Smith, C.S., University of Chicago Press, Chicago.
- Hirth, J.P. et Pound, G.M. (1963). Condensation and Evaporation, Nucleation and Growth Kinetics. Pergamon Press, Oxford.
- Hoffer, T.E. (1961). A laboratory study of droplet freezing. *J. Met.*, 18, p.766.
- Hollomon, J.H. et Turnbull, D. (1953). Nucleation. *Prog. Metal Phys.*, 4, p.333.
- Hosler, C.L. (1951). On the crystallization of supercooled clouds. *J. Met.*, 8, p.326.
- Hruska, S.L., Hirth, J.P. et Pound, G.M. (1967). Recent developments in heterogeneous nucleation from the vapor phase. dans "Surface and Interfaces-I : Chemical and Physical Characteristics" ed. Burke, J.J., Reed, N.L. et Weiss, V., Syracuse University Press, Syracuse.
- Isaka, H. (1966-a). Sur une relation entre les coefficients de nucléation hétérogène. *C. R. Acad. Sc.*, 262, p.453.
- Isaka, H. (1966-b). Sublimation et congélation de l'eau par des noyaux d'iodure d'argent. *C. R. Acad. Sc.*, 262, p.525.

- Isaka, H. (1966-c). Interrelation between ice nucleation and condensation. *J. R. Atm.*, 2, p.383.
- Isaka, H. et Soulage, G. (1966). Etude expérimentale de l'action glaçogène de l'iodure d'argent à la sous-saturation par rapport à l'eau. *C. R. Acad. Sc.*, 262, p.1405.
- Isaka, H. et Soulage, G. (1967). Mouillabilité et déformation de la glace pour différentes substances. *J. R. Atm.*, 3, p.121.
- Isono, K., Tanaka, T. et Iwai, K. (1966). On the nature of atmospheric nuclei and features of ice crystal formation on nuclei. *J. R. Atm.*, 2, p.341.
- Isono, K. et Ishizaka, T. (1967). La croissance de cristaux de glace sur les substrats d'iodure d'argent préparés sur le mica. *Proc. de la Colloque de la Société de Météorologie du Japon* (1967), p.135, (en japonais).
- Isono, K. et Ishizaka, T. (1968). On ice nucleating properties of different faces of silver iodide crystals. *J. R. Atm.*, 3, p.139.
- Jacobi, W. (1955). Über die Eisbildung in reinen unterkühlten Wasser. *Z. Naturforsch.*, 10 a, p.322.
- Jellinek, H.H.G. (1967). Liquid-like (Transition) layer on ice. *J. Colloid Sci.*, 25, p.192.
- Kachurin, L.G. et Morachevshii, V.G. (1966). Kinetics of Phase Transitions of Water in the Atmosphere. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Kaishev, R. (1962). The molecular-kinetic theory of crystal growth. dans "Growth of Crystals Vol. 3" ed. Shubnikov, A.V. et Sheftal', N.N., Consultants Bureau, New York.
- Karasz, F.E., Champion, W.M. et Halsey, G.D., Jr. (1956). The growth of ice layers on the surfaces of anatase and silver iodide. *J. Phys. Chem.*, 60, p.376.

- Katz, U. (1961). An humidity effect on the ice forming ability. ZAMP, 12, p.76.
- Katz, U. (1962). Wolkenkammeruntersuchungen der Eiskeimbildungsaktivität einiger ausgewählter Stoffe. ZAMP, 13, p.333.
- Katz, J.L. et Ostermiller, B.J. (1967). Diffusion cloud-chamber investigation of homogeneous nucleation. J. Chem. Phys., 47, p.478.
- Kavanau, J.L. (1964). Water and Solute-Water Interactions. Holden-Day, Inc., San Fransisco.
- Kleber, W. et Weis, J. (1958). Keimbildung und Epitaxie von Eis (I). Z. Krist., 110, p.30.
- Kobayashi, T. (1955). Studies on small ice crystals : III-Some remarks on replica methods. Contributions from the Institute of Low Temperature Science, N°8, p.75.
- Kobayashi, T. (1956). Experimental researches on the snow crystal habit and growth by means of a diffusion cloud chamber (preliminary report). Low Temperature Sci., Series A, 15, p.1.
- Kobayashi, T. (1965). The growth of ice crystals on covellite and lead iodide surfaces. Contributions from the Institute of Low Temperature Science, N°20, p.1.
- Koenig, L.R. (1959). Submicron determination of silver iodide. Anal. Chem., 31, p.1732.
- Koenig, L.R. (1960). The chemical identification of silver iodide ice nuclei : A laboratory and preliminary field study. J. Met., 17, p.426.
- Koenig, L.R. (1962). Ice in the summer atmosphere. Tech. Note N°24, Cloud Physics Laboratory, University of Chicago.

- Koutsky, J.A., Walton, A.G. et Baer, E. (1965). Heterogeneous nucleation of water vapor on high and low energy surfaces. Surfaces Science, 3, p.165.
- Krastanow, L. (1940). Über die Bildung der unterkühlten Wassertropfen und der Eiskristalle in der freien Atmosphäre. Meteor. Z., 57, p.357.
- Krastanow, L. (1941). Beitrag zur Theorie der Tropfen- und Kristallbildung in der Atmosphäre. Meteor. Z., 58, p.37.
- Landau, L. et Lifshitz, E.M. (1961). Statistical Physics. Iwanami Shoten, Tokyo. (Traduction japonaise)
- Lanternier, T. (1948). The production of rain by a chain reaction in cumulus clouds at temperatures above freezing. J. Met., 5, p.175.
- Layton, R.G. (1968). Nucleation of ice on single crystals. Proc. of the International Conference on Cloud Physics (Toronto, 1968), p.208.
- Layton, R.G. et Harris, F.S., Jr. (1963). Nucleation of ice on mica. J. Atm. Sci., 20, p.142.
- Lothe, J. et Pound, G.W. (1962). Reconsiderations of nucleation theory. J. Chem. Phys., 36, p.2080.
- McDonald, J.E. (1953). Homogeneous nucleation of supercooled water drops. J. Met., 10, p.416.
- McDonald, J.E. (1964). A thermodynamic relation in the theory of supercooled droplets. J. Atm. Sci., 21, p.225.
- Madonna, L.A., Sciulli, C.M., Canjar, L.N. et Pound, G.M. (1961). Low temperature cloud chamber studies on water vapour. Proc. Phys. Soc. (London), 72, p.1212.
- Manson, J.E. (1955). X-ray diffraction study of silver iodide aerosols. J. Appl. Phys., 26, p.423.

- Maruyama, H. (1956). Electron microscope study of the ice crystal nuclei. Papers in Meteor. and Geophys., 7, p.251.
- Mason, B.J. (1955). The physics of natural precipitation processes. Arch. Meteor. Geophys. Bioklim. A 8, p.159.
- Mason, B.J. (1957). Physics of Clouds. Oxford University Press, Oxford.
- Mason, B.J. (1960). Nucleation of water aerosols. Disc. Faraday Soc., 30, p.20.
- Mason, B.J. et Hallett, J. (1957). Ice forming nuclei. Nature, 179, p.357.
- Mason, B.J. et Van den Heuvel, A.P. (1959). The properties and behaviour of some artificial ice nuclei. Proc. Phys. Soc., 74, p.744.
- Montmory, R. (1956). La congélation de l'eau surfondue sur une surface cristalline. Bull. Obs. Puy de Dôme, N°4, p.126.
- Montmory, R. (1958). Etude des noyaux glaçogènes artificiels. Thèse (doctorat d'état), Clermont-Fd.
- Mossop, S.C. (1955). The nucleation of supercooled water by various chemicals. Proc. Phys. Soc., 68, p.165.
- Mossop, S.C. (1963). Atmospheric ice nuclei. ZAMP, 14, p.456.
- Mossop, S.C. (1968). Silver iodide as nucleus for water condensation and crystallization. J. R. Atm., 3, p.185.
- Nakaya, U. et Matsumoto, A. (1953). Evidence of the existence of liquid like film on ice surfaces. U.S. Army Snow, Ice and Perma-frost Res. Estab. Res. Paper, 4.
- National Research Council of the U.S.A. (1929). International Critical Tables. 1 st ed., Mc Graw Hill, London.

- Ohtake, T. (1963). Hemispheric investigation of warm rain by radio-sonde data. *J. Appl. Met.*, 2, p.594.
- Oriani, R.A. et Sundquist, B.F. (1963). Emendations to nucleation theory and the homogeneous nucleation of water from the vapour. *J. Chem. Phys.*, 38, p.2082.
- Papée, H.M. (1959). Microcalorimetry of adsorption of water vapor on lead di-iodide. *Canadian J. Chem.*, 37, p.375.
- Parungo, F.F. et Lodge, J.P., Jr. (1965). Molecular studies and ice nucleation of some organics. *J. Atm. Sci.*, 22, p.309.
- Podzimek, J. (1965). L'influence du courant de Stefan sur la capture des particules d'AgI sur les éléments de nuage. *J. R. Atm.*, 2, p.10.
- Pound, G.M., Simnad, M.T. et Yang, L. (1954). Heterogenous nucleation of crystal from vapor. *J. Chem. Phys.*, 22, p.1215.
- Pruppacher, H.R. et Sängner, R. (1955-a). Mechanismus der Vereisung unterkühlter Wassertropfen durch disperse Keimsubstanzen : I. *ZAMP*, 6, p.407.
- Pruppacher, H.R. et Sängner, R. (1955-b). Mechanismus der Vereisung unterkühlter Wassertropfen durch disperse Keimsubstanzen II. *ZAMP*, 6, p.485.
- Pruppacher, H.R. et Neiburger, M. (1963). The effect of water soluble substances on the supercooling of water drops. *J. Atm. Sci.*, 20, p.376.
- Rideal, E.K. (1930). *An Introduction to Surface Chemistry*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Roberts, P. et Hallett, J. (1968). A laboratory study of the ice nucleating properties of some mineral particulates. *Quart. J. Roy. Met. Soc.*, 94, p.25.
- Rolsten, R.F. (1961). *Iodide Metals and Metal Iodides*. John Wiley Sons, Inc., London.

- Royer, L. (1928). Recherches expérimentales sur l'épitaixie ou orientation mutuelle des cristaux d'espèces différentes. Thèse (doctorat d'état), Paris.
- Roulleau, M. (1957). Mécanismes de la congélation de l'eau. J. Sci. Météor., 2, p.127.
- Rowland, S.C., Layton, R.G. et Smith, D.R. (1964). Photolytic activation of silver iodide in the nucleation of ice. J. Atm. Sci., 21, p.698.
- Samoilov, O.Ya. (1967). Structure of Aqueous Electrolyte Solutions and Ion Hydration. Chijin Shokan, Tokyo. (Traduction japonaise).
- Sander, A. et Damköhler, G. (1943). Übersättigung bei der spontanen Keimbildung in Wasserdampf. Naturwissenschaften, 31, p.460.
- Sano, I., Fujitani, Y. et Maena, Y. (1956). An experimental investigation on ice nucleating properties of some chemical substances. J. Met. Soc. Jap., 34, p.104.
- Schaefer, V.J. (1962). The vapor method for making replicas of liquid and solid aerosols. J. Appl. Met., 1, p.413.
- Seifert, H. (1953). Epitaxy. dans "Structure and Properties of Solid Surfaces" ed. Gomer, R. et Smith, C.S., University of Chicago, Chicago.
- Serpolay, R. (1958). L'activité glaçogène des aérosols d'oxydes métalliques : I. Bull. Obs. Puy de Dôme, N° 3, p.81.
- Serpolay, R. (1959). L'activité glaçogène des aérosols d'oxydes métalliques : II, Les oxydes catalyseurs. Bull. Obs. Puy de Dôme, N° 3, p.81.
- Soulage, G. (1957). Les noyaux de congélation de l'atmosphère : I. Annales de Geophys., 13, p.103.
- Soulage, G. (1957). Les noyaux de congélation de l'atmosphère : II. Annales de Geophys., 13, p.167.

- Soulage, G. (1959). Comparaison des analyseurs de pouvoir glaçogène à détente et à mélange (Résultats préliminaires).
- Soulage, G. (1961). Origins , concentration and meteorological importance of atmospheric freezing nuclei. Nubila, 4, p.43.
- Soulage, G. (1965). Methods of measurement of ice nuclei concentration. PAGEOPH., 60, p.183.
- Strickland-Constable, R.F. (1968). Kinetics and Mechanism of Crystallization. Academic Press, London.
- Sutherland, K.L. (1962). Monographie de l'U.G.G.I. N°16, p.52.
- Tanaka, T. et Isono, K. (1968). Shapes and crystal structures of silver iodide particles prepared with various methods. J. R. Atm., 3, p.207.
- Thomas, D.G. et Staveley, L.A.K. (1952). A study of the supercooling drops of some molecular liquids. J. Chem. Soc., p.456.
- Turnbull, D. (1950-a). Kinetics of heterogeneous nucleation. J. Chem. Phys., 18, p.198.
- Turnbull, D. (1950-b). Formation of crystal nuclei in liquid metals. J. Appl. Phys., 21, p.1022.
- Turnbull, D. (1956). Phase changes. Solid States Physics, 3, p.225.
- Turnbull, D. et Fisher, J.C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. J. Chem. Phys., 17, p.71.
- Turnbull, D. et Vonnegut, B. (1952). Nucleating catalysis. Industr. Eng. Chem., 44, p.1292.
- Twomey, S. (1959). An experimental test of the Volmer theory of heterogeneous nucleation. J. Chem. Phys., 30, p.941.
- Van der Merwe, J.H. (1949). Misfitting monolayers and oriented overgrowth. Disc. Faraday Soc., 5, p.201.

- Van der Merwe, J.H. (1963-a). Crystal interfaces : Part I. Semi-infinite crystals. J. Appl. Phys., 34, p.117.
- Van der Merwe, J.H. (1963-b). Crystal interfaces : Part II. Finite overgrowths. J. Appl. Phys., 34, p.123.
- Van der Merwe, J.H. (1967). On the structure of epitaxial bicrystals. dans "Surfaces and Interfaces I: Chemical and Physical Characteristics" ed. Burke, J.J., Reed, N.L. et Weis, V., Syracuse University Press, Syracuse.
- Volmer, M. (1939). Kinetik der Phasenbildung. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden.
- Vonnegut, B. (1947). The nucleation of ice formation by silver iodide. J. Appl. Phys., 18, p.593.
- Warner, J. (1957). An instrument for the measurement of freezing nucleus concentration. Bull. Obs. Puy de Dôme, N°2, p.33.
- Wegener, A. (1911). Thermodynamik der Atmosphäre. F.A.Barth, Leipzig.
- Weickmann, H. (1942). Experimentelle Untersuchungen zur Bildung von Eis und Wasser an Keimen bei tiefen Temperaturen und ihre Folgerungen bezüglich des Wachstums der atmosphärischen Eiskristalle. Zentrale wiss. Berichtswesen, Forschungsber. p.1730.
- Weickmann, H. (1951). A theory of the formation of ice crystals. Arch. Meteor. Geophys. Bioklim., 4, p.207.
- Weyl, W.A. (1951). Surface structure of water and some of its physical and chemical manifestations. J. Colloid Sci., 6, p.389.
- Zettlemoyer, A.C., Tcheurekdjian, N. et Chessick, J.J. (1961). Surface properties of silver iodide. Nature, 192, p.653.
- Zettlemoyer, A.C., Tcheurekdjian, N. et Hosler, G.L. (1963). Ice nucleation by hydrophobic substances. ZAMP, 14, p.496.

Addenda

Jiusto, J.E., Kocmond, W.C. (1968). Note on cloud nucleus measurements in Lannemezan, France. J.R. Atm., 3, p. 101.

Schaefer, V.J. (1954). Silver and lead iodides as ice-crystal nuclei. J. Met., II, p. 417.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

I - Noyaux glaçogènes	p. 1
II - Noyaux de sublimation et noyaux de congélation	p. 4
III - Conditions de température et d'humidité requises pour l'action des noyaux glaçogènes	p. 5
IV - Processus glaçogènes	p. 11
V - Buts de la présente thèse	p. 14
VI - Remerciements	p. 15

PREMIÈRE PARTIE

Chapitre I - THÉORIE CINÉTIQUE DE LA NUCLEATION HOMOGÈNE	p. 18
§ 1 - Nucléation homogène de gouttes dans la vapeur sursaturante	p. 18
§ 2 - Potentiel chimique de l'eau dans les gouttes	p. 19
§ 3 - Energie libre de formation de germes et conditions d'équilibre d'une goutte d'eau en présence de sa vapeur	p. 21
§ 4 - Taux de nucléation	p. 24
§ 5 - Tension superficielle des cristaux	p. 28

§ 6 - Taux de nucléation dans la formation de cristaux	p. 31
--	-------

§ 7 - Sur les résultats de la comparaison entre la théorie et l'expérience	p. 34
--	-------

Appendice I	p. 36
-------------	-------

Chapitre II - THÉORIE CINÉTIQUE DE LA NUCLEATION HÉTÉROGÈNE	p. 41
---	-------

§ 1 - Germes cristallins sur les substrats cristallins plans	p. 41
--	-------

§ 2 - Tension superficielle moyenne de la glace	p. 45
---	-------

§ 3 - Formation de germes de glace en présence de désaccords cristallins	p. 49
--	-------

§ 4 - Taux de nucléation hétérogène	p. 54
-------------------------------------	-------

§ 5 - Influence de la dimension des particules glaçogènes sur la nucléation	p. 57
---	-------

§ 6 - Condensation de l'eau	p. 58
-----------------------------	-------

Chapitre III - RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS DE NUCLEATION : CONSÉQUENCES THÉORIQUES	p. 60
--	-------

§ 1 - Théorie de la nucléation hétérogène et des nucléations hétérogènes de la glace	p. 60
--	-------

§ 2 - Coefficients de nucléation, de condensation, de sublimation et de congélation	p. 62
---	-------

§ 3 - Détermination du coefficient de congélation	p. 65
---	-------

§ 4 - Seuil de sursaturation pour la sublimation	p. 69
--	-------

§ 5 - Relation entre la condensation, la sublimation et la congélation	p. 70
§ 6 - Effet de la dimension des noyaux glaçogènes	p. 77
§ 7 - Variation du nombre de noyaux actifs dans une certaine population de noyaux glaçogènes, en fonction de la température et de l'humidité	p. 79
Chapitre IV - CONFRONTATION ENTRE LA THÉORIE ET LES RESULTATS EXPERIMENTAUX ANTERIEURS	p. 88
§ 1 - Cas de l'iodure d'argent	p. 88
§ 2 - Formation de cristaux de glace sur des substrats autres que l'iodure d'argent	p. 104

DEUXIEME PARTIE

Chapitre I - METHODES EXPERIMENTALES	p. 110
§ 1 - Récapitulatif de nos expériences	p. 110
§ 2 - Techniques de contrôle de l'humidité	p. 112
§ 3 - Chambres à nuages	p. 119
§ 4 - Procédure expérimentale	p. 120
§ 5 - Production de noyaux glaçogènes	p. 122
§ 6 - Détection des cristaux de glace et préparation des répliques pour examen au microscope électronique	p. 123
§ 7 - Identification de particules d'iodure d'argent	p. 125

Chapitre II - RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	p. 128
§ 1 - Observation de répliques de cristaux de glace au microscope électronique	p. 128
§ 2 - Distribution dimensionnelle des particules d'iodure d'argent dans nos expériences	p. 131
§ 3 - Variation expérimentale du nombre de noyaux glaçogènes actifs en fonction de la température et de l'humidité	p. 135
Chapitre III - COMPARAISON ENTRE NOS RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET NOS PRÉVISIONS THÉORIQUES	p. 143
§ 1 - Variation du nombre de noyaux actifs à la sous-saturation par rapport à l'eau	p. 143
§ 2 - Variation du nombre de noyaux actifs au passage de la saturation par rapport à l'eau ou au passage du seuil de condensation	p. 145
§ 3 - Variation du nombre de noyaux actifs à la sursaturation par rapport à l'eau	p. 148
§ 4 - Variation des dimensions des noyaux actifs en fonction de la température et de l'humidité	p. 148
<u>CONCLUSIONS GÉNÉRALES</u>	p. 151
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	p. 155

Série : E

N° : 105

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
(Décret du 29 Août 1967 n° 67-750)

Clermont-Fd, le 4 Juin 1969



Le Doyen,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "J. Saurel". The signature is written in a cursive style with a large, sweeping flourish at the end.

J. SAUREL

